

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA

Émilie Scheunemann Lovato

**APLICAÇÃO DE CO₂ SUPERCRÍTICO NA DELAMINAÇÃO DE
UM PAINEL FOTOVOLTAICO VISANDO A RECUPERAÇÃO DE
MATERIAIS VALIOSOS**

Santa Maria, RS
2020

Émilie Scheunemann Lovato

APLICAÇÃO DE CO₂ SUPERCRÍTICO NA DELAMINAÇÃO DE UM PAINEL FOTOVOLTAICO VISANDO A RECUPERAÇÃO DE MATERIAIS VALIOSOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**.

Orientador: Prof. Dr. Daniel Assumpção Bertuol
Co-orientadora: Prof^a Dr^a Poliana Pollizello Lopes

Santa Maria, RS
2020

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001

Lovato, Émilie Scheunemann
Aplicação de CO₂ Supercrítico na Delaminação de um
Painel Fotovoltaico Visando a Recuperação de Materiais
Valiosos / Émilie Scheunemann Lovato.- 2020.
81 p.; 30 cm

Orientador: Daniel Assumpção Bertuol
Coorientadora: Poliana Pollizello Lopes
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, RS, 2020

1. Paineis Fotovoltaicos 2. CO₂ Supercrítico 3.
Reciclagem 4. Silício Metálico 5. Tolueno I. Bertuol,
Daniel Assumpção II. Lopes, Poliana Pollizello III.
Título.

Sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFSM. Dados fornecidos pelo autor(a). Sob supervisão da Direção da Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central. Bibliotecária responsável Paula Schoenfeldt Patta CRB 10/1728.

Declaro, ÉMILIE SCHEUNEMANN LOVATO, para os devidos fins e sob as penas da lei, que a pesquisa constante neste trabalho de conclusão de curso (Dissertação) foi por mim elaborada e que as informações necessárias objeto de consulta em literatura e outras fontes estão devidamente referenciadas. Declaro, ainda, que este trabalho ou parte dele não foi apresentado anteriormente para obtenção de qualquer outro grau acadêmico, estando ciente de que a inveracidade da presente declaração poderá resultar na anulação da titulação pela Universidade, entre outras consequências legais.

Émilie Scheunemann Lovato

APLICAÇÃO DE CO₂ SUPERCRÍTICO NA DELAMINAÇÃO DE UM PAINEL FOTOVOLTAICO VISANDO A RECUPERAÇÃO DE MATERIAIS VALIOSOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para a obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química**.

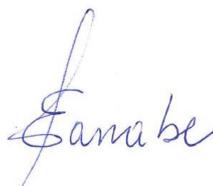
Aprovado em 31 de agosto de 2020:



Daniel Assumpção Bertuol, Dr. (UFSM)
(Presidente/Orientador)



Poliana Pollizello Lopes, Dra. (UFSM)
(Co-orientadora)



Eduardo Hiromitsu Tanabe, Dr. (UFSM)



Camila Ottonelli Calgaro, Dra. (IFSUL)

AGRADECIMENTOS

A Deus, primeiramente pela saúde, pela dádiva da vida e pelas pessoas que colocou em meu caminho, que foram como anjos, me dando forças para continuar nessa jornada.

À minha mãe Milda, pelo amor, pela educação, por estar sempre ao meu lado ao longo desses anos, pelas palavras de carinho e incentivo, por ser a minha melhor amiga. Obrigada por tudo que você fez e faz por mim, te amo.

Ao meu marido Fabricio por me acompanhar em tudo, sempre com paciência e compreensão. Obrigada pelo teu amor e por estar torcendo por mim para alcançar meus sonhos. Ao meu orientador, Professor Dr. Daniel Assumpção Bertuol, por toda paciência e disponibilidade em me auxiliar, sempre solícito e prestativo. Obrigada pelas orientações e incentivos que foram essenciais para o desenvolvimento desse trabalho e pelo crescimento que me proporcionou.

Aos professores, Dr. Eduardo Hiromitsu Tanabe e Dr^a. Camila Ottonelli Calgaro, pela disponibilidade em participar da banca e avaliar o meu trabalho.

Ao professor Dr. Eduardo Hiromitsu Tanabe e Dr^a. Poliana Pollizello Lopes pelas orientações de caráter técnico.

Às técnicas de laboratório Mariana Bassaco, Margiani Fortes e Liége Abelin pelos auxílios no laboratório e pelas análises realizadas.

À Laureane Donato, pela companhia nos experimentos, agradeço pela disposição e amizade.

Ao Estevan Dorneles Cruz e Camila Berger por todas as aventuras, experiências e aprendizados. Obrigada pela amizade e companhia, vou levar vocês sempre comigo.

Aos demais colegas do Laboratório de Processos Ambientais (LAPAM) pelos diversos auxílios.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, coordenação e demais funcionários pelo suporte fornecido.

À Universidade Federal de Santa Maria, pelo ensino de qualidade e pelo acolhimento oferecidos.

À CAPES pela bolsa de estudos.

RESUMO

APLICAÇÃO DE CO₂ SUPERCRÍTICO NA DELAMINAÇÃO DE UM PAINEL FOTOVOLTAICO VISANDO A RECUPERAÇÃO DE MATERIAIS VALIOSOS

AUTORA: Émilie Scheunemann Lovato
ORIENTADOR: Daniel Assumpção Bertuol
CO-ORIENTADORA: Poliana Pollizello Lopes

Os painéis fotovoltaicos são tecnologias que vêm aumentando gradativamente no mercado mundial e, após seu fim de vida, são considerados como resíduos eletrônicos. Há 250.000 toneladas métricas de resíduos de painéis solares em todo o mundo e esse número atingirá 78 milhões até 2050. Dentre algumas das consequências do descarte inadequado dos painéis fotovoltaicos, têm-se a percolação de metais pesados no solo, como o chumbo e o cádmio, e consequente impacto nos recursos hídricos e também perdas de alumínio e vidro, importantes para o mercado industrial. Além disso, ocorrem perdas de metais com alto valor agregado, como silício e prata. A importância de se reciclar os painéis fotovoltaicos vem ao encontro de se restituir ao processo produtivo esses materiais. A tecnologia de fluidos supercríticos vem se apresentando como uma técnica interessante para a reciclagem e extração de diversos materiais devido ao alto poder de solvatação e baixa viscosidade. É vantajoso utilizar essa tecnologia quando o objeto de extração possui alto valor agregado, como é o caso da placa fotovoltaica. A separação das camadas do módulo com fluidos supercríticos permite que componentes sejam reaproveitados em novos materiais. Uma das grandes dificuldades na reciclagem dos painéis solares é a delaminação de seus constituintes. Assim, esse trabalho teve como objetivo analisar a eficiência da tecnologia supercrítica com dióxido de carbono (CO₂) na delaminação de painéis fotovoltaicos através da aplicação de diferentes solventes e uso de moinho de bolas planetário para possibilitar a exposição e acesso a metais de alto valor para serem reciclados. Foram utilizadas diversas amostras de uma placa fotovoltaica da marca Canadian Solar modelo cs6Pp-265p. Tolueno foi utilizado na delaminação do módulo fotovoltaico com CO₂ supercrítico (ScCO₂) e de forma comparativa no sistema à pressão atmosférica. As variáveis pressão, temperatura, razão sólido:líquido (S:L) e tempo foram analisadas. A eficiência de recuperação e pureza dos materiais obtidos após o processo foi realizada. Os constituintes do módulo fotovoltaico foram submetidos a análises de MEV/EDS, DRX, FRX, TGA, DSC e FTIR. O ScCO₂ apresentou vantagens em relação ao volume de solvente e ao tempo quando comparado ao sistema à pressão atmosférica. Após 60 min no ScCO₂ e no moinho de bolas planetário, a recuperação foi próxima a 100% para as frações de vidro, filamento metálico e folha de proteção. A recuperação da célula solar e EVA foi superior a 85%, a qual é satisfatória e possibilita a recuperação do silício metálico e prata, metais de alto valor para o mercado. Além disso, esse reaproveitamento reduz a extração de matéria-prima, trazendo benefícios econômicos e ambientais.

Palavras-chave: Painéis Fotovoltaicos. CO₂ supercrítico. Tolueno. Silício.

ABSTRACT

APPLICATION OF SUPERCRITICAL CO₂ IN THE DELAMINATION OF A PHOTOVOLTAIC PANEL AIMING THE RECOVERY OF VALUABLE MATERIALS

AUTHOR: Émilie Scheunemann Lovato

ADVISOR: Daniel Assumpção Bertuol

CO-ADVISOR: Poliana Pollizello Lopes

Photovoltaic panels are technologies that have been gradually increasing in the world market and, after their end of life, are considered as electronic waste. There are 250,000 metric tons of solar panel waste worldwide and that number will reach 78 million by 2050. Among some of the consequences of improper disposal of photovoltaic panels, there is the percolation of heavy metals in the soil, such as lead and cadmium, and consequent impact on water resources and also losses of aluminum and glass, important for the industrial market. In addition, there are losses of metals with high added value, such as silicon and silver. The importance of recycling photovoltaic panels meets the need to restore these materials to the production process. The technology of supercritical fluids has been presented as an interesting technique for the recycling and extraction of several materials due to the high solvation power and low viscosity. It is advantageous to use this technology when the extraction object has high added value, as is the case with the photovoltaic plate. The separation of the module layers with supercritical fluids allows components to be reused in new materials. One of the major difficulties in recycling solar panels is the delamination of their constituents. Thus, this work aimed to analyze the efficiency of supercritical technology with carbon dioxide (CO₂) in the delamination of photovoltaic panels through the application of different cosolvents and the use of a planetary ball mill to enable exposure and access to high-value metals to be recycled. Several samples of a Canadian Solar model cs6Pp-265p photovoltaic plate were used. Toluene was used in the delamination of the photovoltaic module with supercritical CO₂ (ScCO₂) and comparatively in the system at atmospheric pressure. The variables pressure, temperature, solid:liquid ratio (S:L) and time were analyzed. The recovery efficiency and purity of the materials obtained after the process were carried out. The constituents of the photovoltaic module were subjected to analyzes of SEM/EDS, XRD, XRF, TGA, DSC and FTIR. ScCO₂ showed advantages in terms of solvent volume and time when compared to the system at atmospheric pressure. After 60 min in ScCO₂ and in the planetary ball mill, the recovery was close to 100% for the fractions of glass, metallic filament and protection sheet. The recovery of the solar cell and EVA was over 85%, which is satisfactory and allows the recovery of silicon and silver, metals of high value for the market. In addition, this reuse reduces the extraction of raw materials, bringing economic and environmental benefits.

Keywords: Photovoltaic panels. Supercritical CO₂. Toluene. Silicon.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Constituição dos REEE.....	18
Figura 2 – Recursos energéticos da Terra.....	20
Figura 3 – Fontes de geração de energia elétrica no Brasil.....	20
Figura 4 – Sistema de geração de energia fotovoltaica.....	21
Figura 5 – Formação do arranjo fotovoltaico.....	22
Figura 6 – Constituintes de um módulo fotovoltaico.....	23
Figura 7 – Estrutura do EVA.....	24
Figura 8 – Estrutura dos polímeros PVF (a) e PET (b).....	26
Figura 9 – Rota de processamento para obtenção do silício de grau solar.....	27
Figura 10 – Propriedades dos fluidos em diferentes estados.....	32
Figura 11 – Diagrama de pressão versus temperatura para um elemento puro.....	32
Figura 12 – Comportamento da extração supercrítica.....	34
Figura 13 – Comportamento da viscosidade do CO ₂	35
Figura 14 – Comportamento da difusividade do CO ₂	36
Figura 15 – Estação supercrítica.....	39
Figura 16 – Fluxograma dos processos realizados no trabalho.....	41

MANUSCRITO Aplicação do CO₂ supercrítico na delaminação de um painel fotovoltaico com o objetivo de recuperar materiais valiosos

Figura 1 – Constituintes presentes em um painel fotovoltaico de silício cristalino: (1) Moldura de alumínio, (2) Vidro, (3) EVA, (4) Filamentos metálicos, (5) Camada antirreflexiva, (6) Célula solar, (7) Folha de proteção, (8) Caixa de junção.....	45
Figura 2 – Sistema para separação dos constituintes do módulo fotovoltaico à pressão supercrítica. Componentes do sistema: (1) Banho de aquecimento a óleo, (2) extrator, (3) válvula de alta pressão, (4) béquer, (5) frasco coletor, (6) bomba de alta pressão, (7) banho ultratermostático frio, (8) cilindro de CO ₂	47
Figura 3 – Componentes de um módulo fotovoltaico. MM = Massa média.....	51
Figura 4 – MEV/EDS da face frontal da célula solar.....	52
Figura 5 – MEV/EDS da face inferior da célula solar.....	52
Figura 6 – MEV/EDS do filamento metálico.....	53
Figura 7 – MEV/EDS da fração de vidro.....	53
Figura 8 – a) DRX da célula solar. b) DRX do vidro.....	53
Figura 9 – Análises termogravimétricas TGA e DSC do polímero EVA (3) acima (a) e abaixo (b) da célula solar (6).	55
Figura 10 – TGA e DSC da folha de proteção (7) do módulo fotovoltaico.....	56
Figura 11 – FTIR da folha de proteção do módulo fotovoltaico.	56
Figura 12 – Material aderido aos componentes delaminados do módulo fotovoltaico.....	58
Figura 13 – a) Influência da temperatura na delaminação do módulo fotovoltaico em ScCO ₂ em 30 min e 75 bar. b) Separação do material aderido (Célula+EVA) das frações das camadas delaminadas do módulo fotovoltaico para diferentes temperaturas em 30 min e 75 bar.....	59
Figura 14 – a) Influência do tempo na delaminação do módulo solar com ScCO ₂ utilizando tolueno à 180°C com relação S/L: 1/12, 75 bar. b) Separação do material aderido (Célula+EVA) das frações das camadas delaminadas do módulo fotovoltaico para diferentes tempos.....	61

Figura 15 – a) Influência da relação sólido/líquido na delaminação do módulo solar com ScCO ₂ e tolueno a 180°C em 45 min. b) Separação do material aderido (Célula+EVA) das frações do módulo fotovoltaico para diferentes relações sólido:líquido (S:L).....	62
Figura 16 – a) Influência da pressão na delaminação do módulo solar com ScCO ₂ e tolueno a 180°C, 45 min, S:L:1:12. b) Separação do material aderido (Célula+EVA) das frações do módulo fotovoltaico para diferentes pressões.....	64
Figura 17 – Recuperação/pureza do vidro e filamento metálico no moinho de bolas planetário em 15 min de processo a 500 rpm.....	66
Figura 18 – Balanço global de todo o processo.....	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Diferentes processos de reciclagem de painéis fotovoltaicos.....	30
Tabela 2 – Temperatura e pressão crítica de diversas substâncias.....	33
Tabela 3 – Aplicações com CO ₂ supercrítico na indústria eletroeletrônica.....	37

MANUSCRITO Aplicação do CO₂ supercrítico na delaminação de um painel fotovoltaico com o objetivo de recuperar materiais valiosos

Tabela 1 – Condições utilizadas nos testes preliminares e otimizados com o tolueno no ScCO ₂	48
Tabela 2 – Condições otimizadas utilizadas no moinho de bolas para remoção de agregados das frações.....	50
Tabela 3 – FRX da fração célula solar e fração vidro.....	54
Tabela 4 – Tempos utilizados para a delaminação do módulo com diferentes solventes à pressão atmosférica.....	57

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIE	Agência Internacional de Energia
Ag	Prata
Al	Alumínio
Al ₂ O ₃	Óxido de alumínio
AR	Antirreflexiva
Cd	Cádmio
Cd-Te	Telureto de cádmio
CIGS	Disseleneto de cobre, índio e gálio
CIS	Disseleneto de cobre e índio
CO ₂	Dióxido de carbono
CPV	Concentração fotovoltaica
Cr	Cromo
c-Si	Silício cristalino
Cu	Cobre
DrTGA	Derivada de TGA
DRX	Difração de raio-X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DSSC	Célula sensibilizada por corante
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva
EEE	Equipamentos eletroeletrônicos
EVA	Etil vinil acetato
FRX	Fluorescência de raio-X
FSC	Fluidos supercríticos
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
Ga	Gálio
GD	Geração Distribuída
Ge	Germânio
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
In	Índio
LOI	Perda ao fogo
MEV	Microscopia eletrônica de varredura

m-Si	Silício monocristalino
Mt	Megatoneladas
OPV	Célula orgânica polimérica
Pb	Chumbo
PCB's	Placa de circuito impresso
PET	Tereftalato de polietileno
PNRS	Política Nacional dos Resíduos Sólidos
POP's	Poluentes orgânicos persistentes
p-Si	Silício policristalino
PV	Fotovoltaico
PVC	Cloreto de polivinil
PVF	Fluoreto de polivinil
REEE	Resíduos de equipamentos eletroeletrônicos
S	Enxofre
Sb	Antimônio
ScCO ₂	CO ₂ supercrítico
Si	Silício
Si-a	Silício amorfo
Si ₃ N ₄	Nitreto de silício
SiNx:H	Nitreto de silício com hidrogênio
SiO	Óxido de silício
SiO ₂	Dióxido de silício
S:L	Sólido:líquido
Sn	Estanho
SnO ₂	Dióxido de estanho
t	Tonelada
Tg	Transição vítrea
TGA	Análise Termogravimétrica
Ti	Titânio

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	OBJETIVOS.....	15
1.1.1	Objetivo geral	15
1.1.2	Objetivos específicos	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1	Resíduos de Equipamentos Eletroeletrônicos (REEE).....	17
2.2	Geração de Energia Fotovoltaica.....	19
2.3	Painéis Solares Fotovoltaicos.....	21
2.3.1	Moldura de alumínio	23
2.3.2	Vidro temperado	24
2.3.3	Etil Vinil Acetato (EVA)	24
2.3.4	Contatos elétricos (eletrodos de metal)	25
2.3.5	Camada antirreflexiva	25
2.3.6	Célula Solar	25
2.3.7	Folha de proteção	26
2.3.8	Metais de alto valor agregado	27
2.3.8.1	<i>Silício</i>	27
2.3.8.2	<i>Prata</i>	28
2.4	Reciclagem de Painéis Fotovoltaicos.....	28
2.5	Fluidos Supercríticos.....	31
3	MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1	Materiais e reagentes.....	38
3.2	Caracterização das amostras.....	38
3.3	Delaminação dos módulos fotovoltaicos.....	38
4	MANUSCRITO	42
4.1	Introdução.....	43
4.2	Materiais e Métodos.....	44
4.2.1	Caracterização dos módulos fotovoltaicos	44
4.2.2	Análise termogravimétrica e calorimetria exploratória diferencial	46
4.2.3	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	46
4.2.4	Delaminação dos módulos fotovoltaicos	46
4.2.4.1	<i>Delaminação à pressão atmosférica</i>	46
4.2.4.2	<i>Delaminação utilizando fluido supercrítico</i>	47
4.2.4.3	<i>Determinação da eficiência de delaminação após os testes à pressão</i>	

<i>atmosférica e em CO₂ supercrítico</i>	48
4.2.5 Separação mecânica de modulo fotovoltaico após a delaminação à pressão atmosférica e após fluidos supercríticos	49
4.3 Resultados e Discussão.....	50
4.3.1 Caracterização mássica do módulo fotovoltaico	50
4.3.1.1 <i>Análise de DRX</i>	53
4.3.1.2 <i>Análise de FRX</i>	54
4.3.1.3 <i>Análise termogravimétrica e calorimetria exploratória diferencial</i>	55
4.3.1.4 <i>Análise de FTIR</i>	56
4.3.2 Delaminação do módulo fotovoltaico	57
4.3.2.1 <i>Delaminação à pressão atmosférica</i>	57
4.3.2.2 <i>Delaminação usando CO₂ supercrítico</i>	58
4.3.3 <i>Separação mecânica do módulo fotovoltaico após a delaminação em pressão atmosférica e em CO₂ supercrítico</i>	65
4.4 Conclusão.....	68
4.5 Agradecimentos.....	68
4.6 Referências.....	69
5 CONCLUSÃO	73
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	74
7 REFERÊNCIAS	75

1 INTRODUÇÃO

O Banco Mundial traz, no relatório *What a Waste 2.0 A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050* de 2018, dados sobre a geração de resíduos sólidos no mundo. Estes estão atualmente em 2,01 bilhões de toneladas de resíduos sólidos urbanos por ano, sendo 33% dispostos de forma inadequada. Os países mais desenvolvidos são responsáveis pela geração de 34%, ou 683 milhões de toneladas de resíduos, possuindo apenas 16% da população mundial. Para 2050, há uma estimativa de que a geração de resíduos chegue a 3,40 bilhões de toneladas por ano (KAZA et al., 2018).

Os resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE) são equipamentos que operam através de corrente elétrica, e após chegarem ao seu fim de vida ou serem descartados são denominados resíduos (ABDI, 2013). A Diretiva Europeia 2012/19/EU elenca quais aparelhos são considerados como resíduos eletroeletrônicos. Dentre eles têm-se os televisores, máquinas de lavar roupa, fornos elétricos, computadores, celulares, painéis fotovoltaicos, lâmpadas, dentre outros.

Os eletrônicos contêm diferentes plásticos como poliestireno de alto impacto e cloreto de polivinil (PVC). O PVC, ao ser queimado, gera dioxinas e furanos que são poluentes orgânicos persistentes (POP's). Têm-se na constituição dos plásticos de equipamentos eletrônicos (EEE) os retardadores de chama bromados que são maléficos para a tireoide e para os animais. Além disso, cerca de 70% dos metais pesados e 40% do chumbo encontrados em aterros nos Estados Unidos têm origem no descarte de eletrônicos (GROSSMAN, 2006).

Dentre os materiais que constituem os REEE têm-se o vidro, plásticos, metais como alumínio (Al), cádmio (Cd), prata (Ag), cobre (Cu), chumbo (Pb), cromo (Cr), peças eletrônicas e outros. Quando os materiais são colocados em camadas, para que sejam fixados, muitas vezes é utilizada cola ou ainda são submetidos à soldagem. Para o material ser anticorrosivo adicionam-se substâncias químicas ou retardadores de chama. No momento de reciclagem desses materiais, são necessárias diferentes técnicas para recuperação de cada parte, o que torna o processo muitas vezes mais complexo (ABDI, 2013).

Os painéis fotovoltaicos são tecnologias que vêm aumentando gradativamente no mercado mundial e, após seu fim de vida, são considerados como resíduos eletrônicos (Diretiva Europeia 2012/19/EU). Há 250.000 toneladas

métricas de resíduos de painéis solares em todo o mundo e esse número atingirá 78 milhões até 2050. A estimativa de volume acumulado de resíduos de painéis fotovoltaicos antes do fim de vida de 30 anos no Brasil em 2050 é de 750.000 toneladas (IRENA, 2016). Dentre algumas das consequências do descarte inadequado dos painéis fotovoltaicos, têm-se a percolação de metais pesados no solo, como o chumbo e o cádmio, e consequente impacto nos recursos hídricos e também perdas de alumínio e vidro, importantes para o mercado industrial. Além disso, ocorrem perdas de metais com alto valor agregado, tais como o silício (Si), a prata, o gálio (Ga), índio (In) e germânio (Ge) (BioIS, 2011).

No Brasil, com a Política Nacional dos Resíduos Sólidos (PNRS), Lei 12305/2010, foi instituída a logística reversa, que trata da responsabilidade compartilhada do ciclo de vida dos produtos, sendo necessária a coleta, a restituição, o reaproveitamento e a destinação adequada dos materiais. Dentre as ações prioritárias tem-se a reciclagem que através da alteração nas propriedades físicas, químicas ou biológicas dos resíduos, transforma-os em novos produtos. Na PNRS há o incentivo para a produção sustentável e para a indústria fazer uso de matéria-prima advinda de materiais que passaram pelo processo de reciclagem (BRASIL, 2010).

No processo de produção dos painéis fotovoltaicos, cerca de 70% de matéria-prima de silício é perdida. Presumindo que sejam usadas 15 toneladas de silício por potência do módulo, perde-se cerca de 10 toneladas de silício (DONG et al., 2011). A importância de se reciclar os painéis fotovoltaicos vem ao encontro de se restituir ao processo produtivo esses metais de alto valor agregado. A adoção desses processos auxilia em uma economia circular, diminuindo a extração de matéria-prima bruta com consequente diminuição de impactos ambientais, sociais e econômicos para o país.

Para os painéis solares a reciclagem pode seguir dois métodos, sendo o primeiro relacionado à remoção de vidro por meio da degradação do material encapsulante etil vinil acetato (EVA) ou através da trituração do painel e posterior separação dos componentes através de outros processos. No primeiro caso, geralmente utiliza-se tratamentos térmicos e químicos, e no segundo, tratamentos mecânicos e químicos (GHIZONI, 2016).

A tecnologia de fluidos supercríticos vem se apresentando como uma técnica interessante para a reciclagem e extração de diversos materiais devido ao alto poder de solvatação e baixa viscosidade. Essa tecnologia tem vantagem em ser utilizada quando o objeto de extração possui alto valor agregado como é o caso da placa

fotovoltaica que possui metais de alto valor agregado em sua composição como silício metálico e prata.

Diferentes processos estão sendo realizados com a tecnologia de fluidos supercríticos. Ela tem sido utilizada na área de poluição ambiental, na extração de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, fósforo orgânico, cloro, pesticidas, poluentes orgânicos, dentre outros (YU, 2002). Nos últimos anos, a reciclagem de materiais vem ganhando espaço na área de resíduos eletroeletrônicos. Dentre alguns trabalhos realizados, têm-se a extração de polímeros de placas de circuito impresso (WANG et al., 2004; ONWUDILI & WILLIAMS, 2009; CALGARO et al., 2017), extração de metais (LIU et al., 2009, MATSUMOTO & OSHIMA, 2014; ARGENTA et al., 2017) e extração de hidrocarbonetos (COSSEY et al., 2019).

A separação das camadas do módulo com fluidos supercríticos permite que componentes sejam reaproveitados em novos materiais. Assim, esse trabalho teve como objetivo analisar a eficiência da tecnologia supercrítica com dióxido de carbono (CO₂) na delaminação de painéis fotovoltaicos através da aplicação de diferentes cossolventes e uso de moinho de bolas planetário a fim de acessar os metais de alto valor e recuperá-los. Primeiramente o tolueno foi utilizado na delaminação do módulo fotovoltaico com CO₂ e de forma comparativa no sistema à pressão atmosférica. As variáveis pressão, temperatura, razão sólido:líquido (S:L) e tempo foram analisadas. A eficiência de recuperação e pureza dos materiais obtidos após o processo foi realizada.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo principal deste trabalho é analisar a utilização do CO₂ supercrítico na presença de cossolventes para a reciclagem de módulos fotovoltaicos, avaliando a eficiência de recuperação e pureza de materiais e metais de alto valor agregado presentes nos módulos. Isso será realizado através da variação de temperatura, pressões, relações sólido:líquido e tempo.

1.1.2 Objetivos específicos

- Adequar o tamanho dos módulos fotovoltaicos para facilitar os tratamentos de reciclagem.
- Determinar as frações mássicas de vidro, filamentos metálicos, célula solar e polímeros presentes nas amostras de módulos.
- Realizar a caracterização química dos diferentes constituintes presentes no módulo fotovoltaico.
- Avaliar a delaminação do módulo fotovoltaico com CO₂ supercrítico e cossolventes e de forma comparativa com a solubilização à pressão atmosférica.
- Analisar a influência das variáveis pressão, temperatura, tempo, relação sólido:líquido na delaminação dos módulos com CO₂ supercrítico e cossolventes.
- Realizar a quantificação da recuperação e pureza dos diferentes constituintes do módulo fotovoltaico.
- Analisar a influência da utilização do moinho de bolas planetário na melhoria da pureza dos componentes do módulo fotovoltaico.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Resíduos de Equipamentos Eletroeletrônicos (REEE)

Com a maior concorrência entre mercados e o maior desenvolvimento tecnológico, tem-se uma maior disseminação de eletroeletrônicos (EEE) no mundo. Os EEE são aqueles equipamentos que, para seu funcionamento, precisam de corrente elétrica ou campo magnético (ABDI, 2013). Essa concorrência faz com que haja uma diminuição dos custos dos produtos eletroeletrônicos, trazendo ao alcance da maioria a possibilidade de adquiri-los. Apesar disso, a maioria dos EEE são produzidos com a obsolescência pré-programada, o que torna sua vida útil menor, ocorrendo maior descarte dos mesmos em um baixo intervalo de tempo (ABDI, 2013).

Em 2016, a quantidade de REEE gerado no mundo, foi de 44,7 megatoneladas (Mt) métricas, sendo apenas 20% coletado e reciclado. Na fração de 80%, a maior parte é descartada sem nenhum tratamento, ou é submetida a reciclagem em níveis inferiores. Os tratamentos inadequados incluem queima a céu aberto para obtenção de metais, fusão de plástico sem proteção, lixiviação ácida para extração de metais preciosos. O que estimula essa forma de reciclagem de “fundo de quintal” é a falta de legislação, ausência de formas de tratamento e leis para o adequado gerenciamento desses materiais (BALDÉ, et al., 2017).

Em 2016, em todo continente americano, foram gerados 11,3 Mt de REEE, onde apenas 1,9 Mt foi reciclado, sendo a maior parte na América do Norte. O Brasil é o segundo país com maior descarte de REEE de toda América, gerando cerca de 1,5 Mt seguido apenas dos Estados Unidos (BALDÉ et al., 2017).

Os resíduos eletroeletrônicos são constituídos principalmente de metais, polímeros e cerâmicos. Alguns metais principais são prata, alumínio e cobre (KUNRATH & VEIT, 2015). Além de metais de alto valor, há presença de metais pesados como o chumbo, cromo e cádmio (KAYA, 2016).

Figura 1. Constituição dos REEE.



Fonte: Adaptado de Mary & Meenambal (2016).

Os painéis fotovoltaicos são constituídos de metais, vidro, polímeros, sendo enquadrados na categoria de resíduos eletroeletrônicos conforme a diretiva europeia 2012/19/UE. Os diferentes tipos de materiais constituintes dos eletrônicos, fazem com que sua reciclagem seja mais complexa. Muitos REE acabam incinerados, ocorrendo a liberação de metais tóxicos como chumbo, cromo, cádmio, dioxinas e halogenados ao meio ambiente devido a queima dos polímeros. O chumbo pode comprometer o sistema nervoso, o cromo a função pulmonar e o cádmio pode afetar ossos e rins (PERKINS et al., 2014).

A maioria dos REEE é descartada como resíduo comum, tendo como destino aterros sanitários ou lixões, os quais não possuem estrutura para esse tipo de material. Nesses locais, pode ocorrer a lixiviação dos materiais depositados através das camadas de solo, fazendo com que um nível elevado de metais pesados e diferentes toxinas contaminem o solo e atinjam o lençol freático, refletindo em impactos na qualidade de água para abastecimento público. Os metais se acumulam na cadeia alimentar, trazendo inúmeros problemas de saúde para a população (CARPANEZ, 2007).

Apesar dos impactos negativos decorrentes dos metais pesados, há a questão econômica proveniente da reciclagem de metais de alto valor presentes nos REEE a qual se torna uma fonte de renda para inúmeras famílias. No ano de 2016, o valor estimado da matéria-prima encontrada nos REEE era de 55 bilhões de euros (BALDÉ et al., 2017). A possibilidade de se ter matéria prima secundária de produtos reutilizados ou reciclados, faz com que haja diminuição da extração de elementos já

escassos, além de propiciar um maior tempo de vida aos aterros sanitários devido ao menor volume de resíduos recebido. Os países podem se beneficiar desses materiais, pois estes fornecem uma economia no custo dos materiais em torno de 1 trilhão de dólares por ano (WORLD ECONOMIC FORUM, 2014).

A Diretiva 2002/96/EU da União Europeia trata do incentivo, da reutilização, reciclagem e recuperação de REEE. Além disso busca melhorar a qualidade ambiental dos envolvidos no tratamento de resíduos, atendendo desde os consumidores até os produtores (EUROPEAN COMMISSION, 2015).

O incentivo tecnológico no Brasil ganhou impulso após a Lei do Bem, Lei Federal nº 11.196/2005, a qual trouxe benefícios fiscais para empresas investirem em inovação, havendo um aumento de produtos e opções de eletroeletrônicos para o mercado brasileiro. Apesar desse estímulo, há carência no país de uma legislação para o gerenciamento de materiais eletrônicos após seus fins de vida úteis, havendo a normativa NBR 10.004:2004 para classificação de Resíduos Sólidos (REIS, 2013) e a Lei 16156/2013 que traz os requisitos de proteção à saúde do trabalhador e ao meio ambiente na atividade de logística reversa de equipamentos eletroeletrônicos.

Com a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), Lei 12305/2010, implementa-se a instituição da logística reversa para os resíduos. A logística reversa é uma ferramenta por meio da qual são realizados procedimentos e ações que viabilizem a coleta e restituição dos resíduos à sua cadeia produtiva. Isso será realizado mediante a cooperação entre consumidor, comerciantes e empresas fabricantes, sendo necessário que haja o recebimento e encaminhamento dos produtos em fim de vida à reciclagem ou a um destino ambientalmente adequado. Produtos que são obrigados a esse processo são os eletroeletrônicos e seus componentes, embalagens de agrotóxicos e óleos lubrificantes, pilhas, baterias, lâmpadas e pneus (ABDI, 2013).

2.2 Geração de Energia Fotovoltaica

A conversão da energia solar em energia elétrica é o que caracteriza a energia fotovoltaica. Isso pode ocorrer em sistemas autônomos, normalmente geração distribuída (GD), ou em grandes centrais de forma centralizada (MME, 2018). Os estados com maior potência instalada de GD são Minas Gerais, Rio Grande do Sul (146 MW) e São Paulo. No ranking de municípios brasileiros, Santa

Cruz do Sul no Rio Grande do Sul ocupa a 5ª posição nacional de potência instalada (10 MW) (ABSOLAR, 2019).

Pela Figura 2, pode-se visualizar que o potencial de energia solar é superior a outras fontes, tornando ela um recurso atrativo para haver um maior investimento de tecnologias (MME, 2018). Conforme a Agência Internacional de Energia (AIE), até 2050, cerca de 5000 TWh (11%) da oferta de energia elétrica no mundo terá a energia solar como fonte de geração. Os países com maior investimento em energia fotovoltaica em 2018 foram China (45GW), Índia (10,8 GW) e Estados Unidos (10,6 GW) (ABSOLAR, 2019).

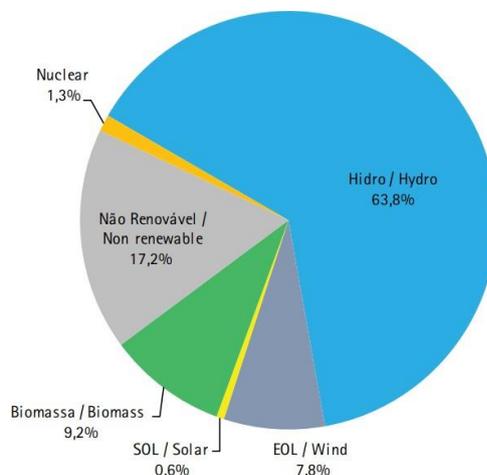
Figura 2. Recursos energéticos da Terra.



Fonte: MME (2018).

Conforme o Balanço Energético Nacional de 2017, a partir de 2015, a energia solar começou a fazer parte da oferta interna de energia do Brasil (MME, 2018). Em 2017 já havia no país geração de 650 GWh de energia. A Figura 3 apresenta a distribuição das energias produzidas internamente no país, com a solar sendo 0,6%.

Figura 3. Fontes de geração de energia elétrica no Brasil.



Fonte: MME (2018).

Apesar da energia solar ter uma baixa contribuição em relação as outras fontes, ela vem aumentando. Em 2016, a potência fotovoltaica instalada era de 24 MW e, em 2017, esse valor alcançou 935 MW. A região nordeste do país é a maior contribuidora na geração de energia elétrica a partir de fonte fotovoltaica (MME, 2018).

2.3 Painéis Solares Fotovoltaicos

Painéis solares fotovoltaicos são classificados conforme sua tecnologia, produzindo corrente elétrica ao serem submetidos à irradiação solar. Ao serem usados para detecção de luz são chamados de fotodetectores ou fotocondutores e ao converterem energia elétrica, são classificados como células solares (CANESTRARO, 2010).

O sistema de geração de energia fotovoltaica (Figura 4) envolve um módulo solar, caixa de junção, inversor, bateria, quadro de alumínio e painel fotovoltaico. A caixa de junção é constituída de um diodo ou by-pass que é um trajeto alternativo caso ocorra algum defeito em uma célula (GTES, 2014). Os módulos que formam os painéis são constituídos de células solares interconectadas em série ou paralelo, dependendo da corrente requerida pelas cargas. A bateria é utilizada para armazenar energia elétrica produzida pelos módulos, importante para dias nublados ou à noite. O controlador de carga faz a transferência de energia do módulo para a bateria, além de evitar excessos de cargas e descargas, possibilitando uma maior vida útil. A operação normal do painel solar é com corrente contínua, mas em casos de necessidade de corrente alternada, tem-se o inversor (GTES, 2014).

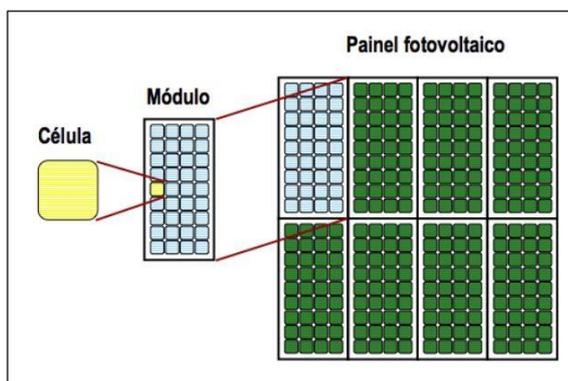
Figura 4. Sistema de geração de energia fotovoltaica.



Fonte: Neosolar.

A união de células configura os módulos fotovoltaicos, e estes combinados formam os arranjos fotovoltaicos, onde tem-se uma saída única de corrente e tensão (GTES, 2014). A configuração do painel pode ser visualizada na Figura 5.

Figura 5. Formação do arranjo fotovoltaico.



Fonte: Carneiro (2010).

Conforme a tecnologia e o tipo de material utilizado como semicondutor nas células fotovoltaicas, há uma diferenciação na produção dos painéis. A tecnologia que tem o Si como semicondutor é considerada de primeira geração, dividida em células de silício cristalino (c-Si) monocristalino (m-Si) e policristalino (p-Si). Dentre as características da primeira célula enumeram-se a alta homogeneidade e alta pureza do material, enquanto a tecnologia policristalina possui baixo grau de pureza (TAMMARO et al., 2015).

As células m-Si são produzidas em um único grande cristal, previamente fatiado com eficiência teórica de 27% na conversão de energia solar em elétrica. Possui a desvantagem de utilizar grande quantidade de material na sua fabricação. Já a formação da célula p-Si ocorre pela junção do mesmo material usado na m-Si, sendo feita a formação de um bloco composto de vários cristais e, a partir do bloco, obtêm-se várias lâminas que irão compor a célula. A eficiência de conversão é menor devido às interfaces entre os diversos cristais, mas em compensação utiliza-se menos energia na fabricação das células policristalinas, sendo as mais difundidas no mercado de painéis solares (GTES, 2014).

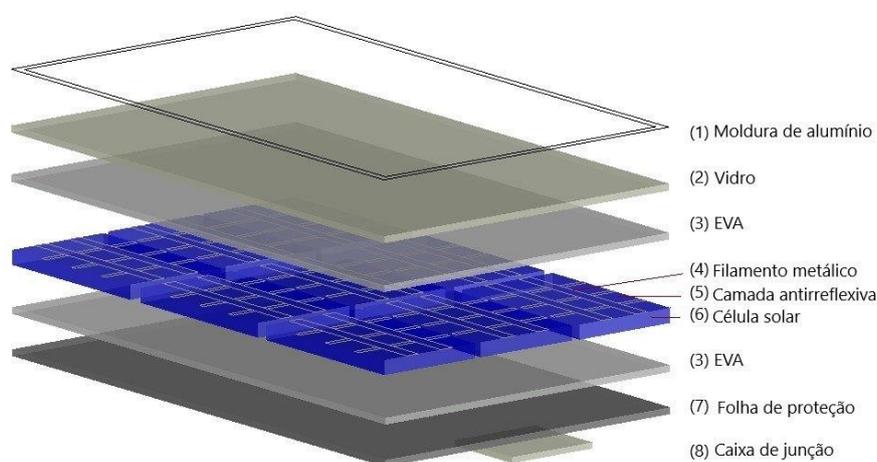
As células de segunda geração, de filme fino, são divididas em Si amorfo (Si-a), onde o semicondutor são átomos de silício orientados como em um líquido. É dividido também em disseleneto de cobre e índio (CIS), ou disseleneto de cobre, índio e gálio (CIGS) e telureto de cádmio (CdTe), sendo ambos os materiais usados

como semicondutores da célula (TAMMARO et al., 2015). A 2ª geração apresenta como desvantagens menor rendimento das células, disponibilidade de materiais e toxicidade dos mesmos (GTES, 2014).

Para a terceira geração tem-se a célula multijunção para concentração fotovoltaica (CPV), célula sensibilizada por corante (DSSC) e célula orgânica/polimérica (OPV). Essas tecnologias possuem maior eficiência, mas ainda com elevado custo de produção (GTES, 2014).

Dentre os elementos presentes nos módulos fotovoltaicos de silício cristalino tem-se a moldura de alumínio, o vidro, os contatos elétricos frontais, a camada antirreflexiva, a camada de EVA, célula solar e folha de proteção. A partir das células pode-se obter o silício puro, que é o metal mais valioso utilizado na fabricação desses materiais (KLUGMANN-RADZIEMSKA & OSTROWSKI, 2010). IRENA (2016) mostrou que os módulos fotovoltaicos são constituídos com 76 wt. % de vidro, 5 wt.% de célula solar, 1 wt.% de filamento e 10 wt. % de polímeros. Os constituintes do módulo solar estão representados na Figura 6.

Figura 6. Constituintes de um módulo fotovoltaico.



Fonte: Autor.

2.3.1 Moldura de alumínio

É utilizada para emoldurar e facilitar a instalação dos módulos fotovoltaicos em um painel (GTES, 2014).

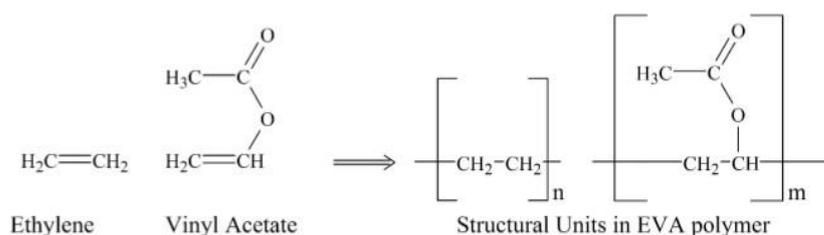
2.3.2 Vidro temperado

Normalmente, em módulos solares, utilizam-se vidros temperados com baixo teor de ferro para uma melhor transmitância à radiação solar (GTES, 2014).

2.3.3 Etil Vinil Acetato (EVA)

O Etil Vinil Acetato é um copolímero formado pela polimerização de diferentes teores de etileno e acetato de vinila. O etileno traz uma fase cristalina para a estrutura do EVA, enquanto o acetato de vinila uma fase amorfa (DARTORA et al., 2012). A formação ocorre em reatores de alta pressão e o EVA pode se apresentar como um termoplástico ou como elastômero, dependendo do percentual de etileno e acetato de vinila utilizado. Quanto maior o teor de acetato de vinila, maior a solubilidade, resistência ao impacto, cristalinidade e permeabilidade para o EVA (MCKEEN, 2012). O EVA (Figura 7) possui vantagens de ser resistente, leve, aderente e de baixo custo, o que o torna um material versátil e atrativo, muito utilizado na produção de palmilhas e solados (DARTORA et al., 2012). É utilizado como encapsulante de painéis fotovoltaicos, auxiliando na proteção mecânica e contra impurezas (HASAN & ARIF, 2014).

Figura 7. Estrutura do EVA.



Fonte: Mckeen (2012).

Apesar do EVA ser uma substância orgânica não tóxica e ser classificado como resíduo sólido não perigoso pela NBR 10004/04 (ABNT, 2004), ele não é biodegradável. Em relação a seu descarte, nas regulamentações o procedimento para esse material é ser aterrado ou incinerado (ILDEFONSO, 2007).

2.3.4 Contatos elétricos (eletrodos de metal)

Os eletrodos de metal frontais são geralmente fabricados com cobre e estanho e serigrafados com pasta de Ag. Na parte inferior, tem-se uma fina camada de alumínio serigrafada (KANG et al., 2012). Através dos contatos é realizada a transferência de corrente produzida pelo efeito fotovoltaico.

2.3.5 Camada antirreflexiva

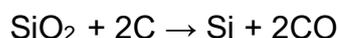
A camada antirreflexiva (AR) é utilizada para diminuir a alta reflexão da luz devido à presença do silício no módulo fotovoltaico. Essa camada pode ser constituída de SiO, SiO₂, Si₃N₄ e Al₂O₃ (KANG et al., 2012). Também é utilizada para passivar a superfície, sendo sua composição o nitreto de silício com hidrogênio (SiNx:H). A cor da camada AR pode ir do azul-escuro ao preto, sendo a azul de maior eficiência. Normalmente utiliza-se o SnO₂ que é transparente, mas, devido à interferência ótica ocasionada pelo índice de refração e a espessura da camada, resulta na cor azulada comum de painéis solares (GTES, 2014).

2.3.6 Célula Solar

As células fotovoltaicas possuem diferentes tamanhos e espessura aproximada de 200 µm, sendo chamadas de bolachas (*wafers*) de silício. O Si é um material semicondutor dopado geralmente com boro (camada tipo p) e com fósforo (camada tipo n) que serão os absorvedores de luz. Esses dopantes são conduzidos à bolacha por difusão, formando a junção p-n, onde, devido à luz incidente, ocorre movimentação de cargas, formando-se o efeito fotovoltaico. A corrente é levada para o circuito externo por meio dos eletrodos de Ag, Cu. Para diminuir a reflexão, a superfície é texturizada e revestida com uma camada antirreflexo (nitrato de silício) com cerca de 100 nm de espessura (DENG, et al., 2019).

O componente gerador de energia fotovoltaica de um módulo fotovoltaico é a célula solar. Através de fita de cobre em série, soldadas na parte inferior de uma célula e na frontal de outra, as células são interconectadas. Em caso de interrupção da corrente de alguma célula, são utilizadas duas fitas em cada célula por uma questão de segurança. Para as células se aderirem ao vidro dianteiro e a parte inferior de polímero, tem-se geralmente o EVA como material encapsulante (DENG et al., 2019; GTES, 2014).

O silício constituinte da célula solar é metálico, com alto valor agregado. A obtenção do silício comercial ocorre da sílica de alta pureza, sendo realizado em fornos de arco elétrico, onde o óxido é reduzido com carvão vegetal/mineral em temperaturas em torno de 1900°C:

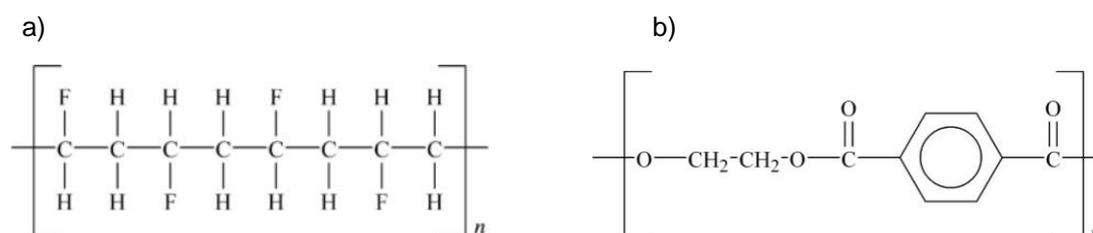


No fundo do forno há a acumulação do silício líquido, que é vazado e lingotado. Esse Si é o de grau metalúrgico, com pureza acima de 99%. Já para semicondutores de células solares, o Si necessita maior pureza, em torno de 99,9999% (CGEE, 2009).

2.3.7 Folha de proteção

Nessa camada tem-se geralmente a combinação de polímeros fluoreto de polivinila (PVF) e tereftalato de polietileno (PET). O PVF ($\text{H}_2\text{C}=\text{CHF}$) possui alta resistência a ataques químicos e intempéries. Possui queima lenta e é utilizado em compartimentos de aeronaves, tubos, revestimentos de embarcações, painéis solares, turbinas eólicas, dentre outros. O PET é frequentemente chamado de poliéster. Encontra-se como material amorfo e semicristalino, sendo que o primeiro possui menor rigidez e o segundo, melhor resistência, dureza e ductibilidade. Dentre alguns produtos fabricados com o PET, pode-se citar as garrafas para água e refrigerantes e bandejas de alimentos (MCKEEN, 2014). A estrutura do PVF e PET encontram-se representadas na Figura 8.

Figura 8. Estrutura dos polímeros PVF (a) e PET (b).



Fonte: McKeen (2014).

A combustão dos fluoropolímeros faz com que haja a formação de ácidos tóxicos e corrosivos. O benzeno está entre um dos principais produtos da degradação térmica do PVF, havendo impactos na camada de ozônio e efeito estufa. Além disso, com a formação desses produtos, há impedimento de haver recuperação de energia (FIANDRA et al., 2019).

2.3.8 Metais de alto valor agregado

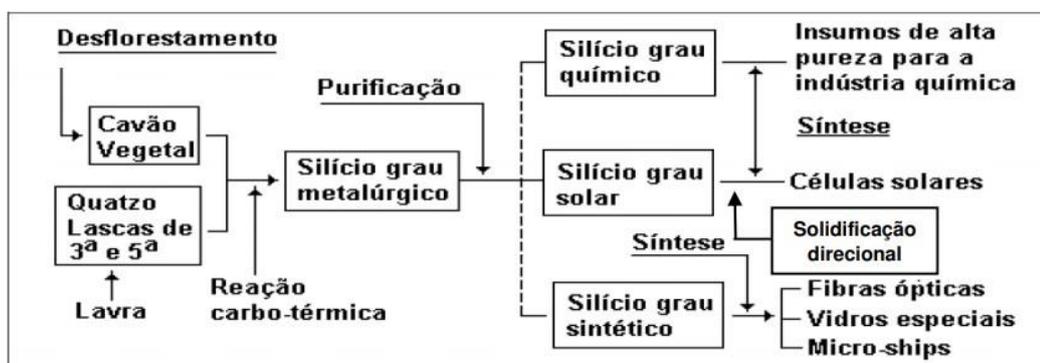
2.3.8.1 Silício

O silício é o segundo elemento presente em maior proporção na crosta terrestre. É encontrado em rochas e solos. Apesar de ser abundante em rochas, para aplicações em equipamentos eletrônicos e fotovoltaicos, o silício deve estar com alta pureza. Para isso necessita passar por processos de purificação, o que exige alta quantidade de energia e alto investimento em plantas de produção (LUDKE, 2018).

Para a indústria eletrônica, o Si é dopado para formar materiais semicondutores, utilizados em interruptores, chips de computadores, células solares, etc. Na indústria metalúrgica é utilizado na produção de aço e bronze (PEIXOTO, 2001). O silício de grau metalúrgico deve possuir pureza acima de 99%. Já o silício de grau solar, acima de 99,9999%. A purificação do silício faz com que seu valor de mercado seja muitas vezes maior. O silício de grau eletrônico necessita uma pureza de 99,999999%, utilizado em celulares, computadores, etc. No ano de 2009, o preço por quilo (U\$/Kg) era de U\$ 1/Kg para o silício metalúrgico e para o silício eletrônico variava de U\$100- U\$4000/Kg (CGEE, 2009).

O quartzo leitoso é a principal matéria-prima para produção de silício. A produção inicial ocorre com a reação carbotérmica, onde o quartzo é reduzido, formando o silício de grau metalúrgico como pode ser visualizado na figura 9, com as principais rotas para obtenção de silício em diferentes graus de pureza (LUDKE, 2018).

Figura 9. Rota de processamento para obtenção do silício de grau solar.



Fonte: Ludke (2018).

Para que seja gerado 1 tonelada (t) de silício, são necessárias 6 toneladas de

matéria-prima, 2,7 toneladas de quartzo, 1,5 toneladas de carvão e 1,5 toneladas de madeira. O gasto energético para o processo é cerca de 13.000 KWh/t de silício (CRM ALLIANCE, 2017).

2.3.8.2 Prata

A prata é considerada um dos metais mais raros da crosta terrestre, onde suas reservas diminuíram quase pela metade de 2009 a 2016. Através da mineração de ouro, chumbo, cobre e zinco é obtida a maior parte da prata (RUBERTI & MASSARI, 2018). Dentre algumas características da prata, tem-se a alta condutividade térmica e elétrica e forte resistência à corrosão. Isso faz com que ela seja utilizada em equipamentos eletrônicos como computadores, placas de circuito impresso, televisores, etc. (NICOLETTI, 2013).

Conforme Nicoletti (2013), a indústria eletroeletrônica demanda cerca de 7,5 mil toneladas de prata, havendo um investimento de 5 bilhões de dólares/ano para essa compra.

2.4 Reciclagem de Painéis Fotovoltaicos

A diversidade de componentes de alto valor presentes nos painéis fotovoltaicos como o silício metálico na célula solar e os metais pesados com impactos sobre o meio ambiente, trazem a necessidade de se realizar o tratamento adequado para sua recuperação e reinserção em novos produtos. Isso acarretará na menor emissão de gases do efeito estufa, menor extração de minerais e maior retorno econômico à indústria fotovoltaica.

Para os painéis solares, a reciclagem pode seguir dois métodos, sendo o primeiro relacionado à remoção de vidro por meio da degradação do material encapsulante (EVA) ou através da trituração do painel e posterior separação dos componentes através de outros processos. No primeiro caso, geralmente utilizam-se tratamentos térmicos e químicos e o segundo por tratamentos mecânicos e químicos (GHIZONI, 2016).

Uma das grandes dificuldades na reciclagem dos painéis solares é a delaminação de seus constituintes. Dentre as técnicas aplicadas na delaminação, têm-se a decomposição térmica, a desintegração física, a dissolução em solventes e

tratamentos com o uso de irradiação. Normalmente são realizados processos mecânicos ou manuais, seguidos de tratamento térmico para remoção da fração polimérica e separação do vidro dos outros constituintes. Após isso, passam por um tratamento químico para purificar a célula solar e se obter os metais de interesse (ZHANG et al. 2018).

Para Tao & Yu (2015), a delaminação física dos módulos, apesar de economicamente viável, não permite o uso direto das células após o processo. Além disso, não remove completamente as camadas, sendo necessárias outras maneiras de separação, como a pirólise (WANG et al., 2004). Segundo os mesmos autores, a vantagem de processos térmicos é a possibilidade de recuperação direta de células solares e a obtenção de materiais de alta pureza. No entanto, apresenta como desvantagem o uso de altas temperaturas e a emissão de gases tóxicos para a atmosfera.

A emissão de CO₂ na produção de módulos de silício está na faixa de 100-300 kg CO₂eq/m² (KRISTJANSDDOTTIR et al., 2016). Durante o processamento da célula de silício, ocorre a perda de 40% deste elemento, além de que 65% do custo de fabricação de um módulo fotovoltaico é despendida na célula solar (KANG et al., 2012). Esses fatores mostram a importância de se reciclar painéis fotovoltaicos com tecnologias que causem menores impactos, diminuam emissões de gases de efeito estufa, e que retornem economicamente para a indústria fotovoltaica.

Zhang et al. (2018) recomendam o uso de solventes não polares (tolueno, 1,2 diclorobenzeno, tricloroetileno, tetrahidrofurano), pois estes tiveram melhor interação na dissolução do EVA, apesar deste conter moléculas polares e apolares. Na Tabela 1, são apresentados alguns processos de reciclagem de painéis fotovoltaicos cristalinos.

Tabela 1. Diferentes processos de reciclagem de painéis fotovoltaicos.

Objetivo	Processo	Resultados	Referência
Separar bolachas de silício e vidro.	Pirólise.	Separação de 80% das bolachas e quase 100% das chapas de vidro.	FRISON et al. (2000)
Remoção do polímero EVA.	Dissolução em solventes orgânicos.	Separação da célula de silício sem danos de um módulo solar com tricloroetileno a 80°C por 10 dias.	DOI et al. (2001)
Separação das células solares.	Processo químico e térmico para separação, e refino de células com tratamento a laser e químico.	O tratamento térmico mostrou-se suficiente e o químico mostrou-se mais vantajoso na última etapa.	RADZIEMSKA et al. (2010)
Remoção da camada de EVA e separação de silício e metais.	Processo térmico para remover a camada de EVA e tratamentos de condicionamento para separar o silício e metais.	Necessário ajustar as condições de tratamento químico para atingir um nível de pureza necessário do silício.	KLUGMANN-RADZIEMSKA & OSTROWSKI (2010)
Obtenção de metais.	Processo de aquecimento de EVA em duas etapas seguido de processos químicos com ácidos e álcalis.	85% de cobre e 62% de silício foram separados.	WANG et al. (2012)
Recuperação de silício.	Dissolução de EVA por solventes orgânicos e tratamento da célula fotovoltaica por ataque químico.	Recuperação de até 86% do silício com uma pureza muito alta.	KANG et al. (2012)

Recuperação das frações do painel solar.	Após remover a estrutura de alumínio e a caixa de junção, o painel é cortado por uma serra circular e depois aquecido em um forno. Sucessivamente, os resíduos são separados por tratamentos manuais e mecânicos.	Baixa eficiência na recuperação de algumas frações do material (principalmente metais preciosos).	RIMAURO et al. (2015)
--	---	---	-----------------------

Fonte: Baseado em Latunussa et al. (2016)

Além dessas técnicas de reciclagem de painéis fotovoltaicos, a tecnologia de fluidos supercríticos vem sendo empregada na recuperação de diversos materiais eletroeletrônicos devido a suas características e condições ambientais amigáveis.

2.5 Fluidos Supercríticos

A operação em larga escala da tecnologia de extração com fluidos supercríticos (FSC) teve seu início ao final de década de 1970, como uma opção rápida de purificação e sem contaminação dos produtos nas indústrias farmacêutica e alimentícias. É muito utilizada para recuperar sabores, materiais vegetais, refinar óleos, descafeinar chá e café, dentre outros (MANJARE & DHINGRA, 2019).

O CO₂ supercrítico atinge seu ponto crítico acima de 31,1°C e 73,8 bar. Nesse estado, a densidade do CO₂ é similar à densidade do CO₂ líquido e a viscosidade do CO₂ é similar ao CO₂ gasoso. Estas propriedades do fluido supercrítico entre a fase líquida e gasosa tornam-no com maior poder de dissolução. Estas características de alta difusividade, baixa viscosidade, ausência de tensão superficial dos fluidos supercríticos tornam esta tecnologia atraente para extração de compostos (ARGENTA et al., 2017). Pode-se observar tais propriedades na figura 10.

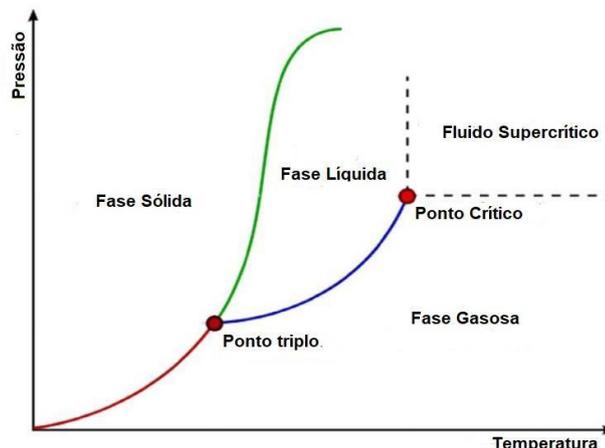
Figura 10. Propriedades dos fluidos em diferentes estados.

Propriedade Física	Estado do CO ₂			
	Líquido	Vapor	Ponto crítico	Fluido Supercrítico
Densidade (g/cm ³)	1.0	$\sim 10^{-3}$	0,5	0,3 – 0,7
Difusividade (cm ² /s)	$< 10^{-5}$	$\sim 10^{-1}$	$\sim 10^{-3}$	$10^{-2} - 10^{-5}$
Viscosidade (g/cm-s)	$\sim 10^{-2}$	$\sim 10^{-6}$	$\sim 10^{-2}$	$10^{-3} - 10^{-6}$

Fonte: Maul (1998).

Em um diagrama de fases de um elemento puro, o ponto triplo é o ponto em que ocorre o equilíbrio entre as fases sólida, líquida e gasosa (DEHOFF, 2006). Já no ponto crítico não é mais possível se distinguir entre as fases líquida e gás, ocorrendo acima desse ponto o estado supercrítico. Acima da temperatura e pressão crítica, tem-se o fluido supercrítico, onde este possui uma fase intermediária entre líquido e gás (RAD et al., 2020). Nessa condição, existirá apenas uma fase monofásica (SUN, 2002). Na figura 11 tem-se um diagrama de fases de um elemento em função da pressão e temperatura.

Figura 11. Diagrama de pressão versus temperatura para um elemento puro.



Fonte: Adaptado de Gupta et al. (2014).

Diversas substâncias podem ser utilizadas como solvente supercrítico. A Tabela 2 apresenta as pressões e temperaturas críticas de algumas delas.

Tabela 2. Temperatura e pressão crítica de diversas substâncias.

Solventes	Temperatura crítica (°C)	Pressão crítica (MPa)
Água	373,946	22,064
Dióxido de carbono	31,1	7,38
Metano	-82,75	4,60
Etano	32,15	4,87
Propano	96,65	4,25
Etileno	9,25	5,04
Propileno	91,75	4,60
Metanol	239,45	8,09
Etanol	240,75	6,14
Acetona	234,95	4,70

Fonte: Reid et al. (1987)

A utilização do gás carbônico (CO₂) para realizar as extrações apresenta-se vantajosa pois este possui temperatura (31,1°C) e pressão crítica (73,8 bar) baixas quando comparado a outros compostos. O CO₂ é não inflamável, não tóxico, de fácil e baixo custo de aquisição, o que o torna interessante para a remoção de diversos componentes de matrizes sólidas (YU, 2002). Além disso, o CO₂ possibilita que não haja traços residuais de solvente no material alvo, trazendo pureza em relação a outros processos. Também pode ser realizada a incorporação do CO₂ utilizado no meio ambiente ou ainda ser reciclado (BRAGA, 2005).

O CO₂ possui natureza apolar, sendo a baixa constante dielétrica a base para caracterizar a polaridade. Apesar do dióxido de carbono ter um momento dipolar zero, possui dipolos de ligação importantes, que trazem momentos multipolares (quadrupolares) pela carga estática dos átomos individuais (RAVEENDRAN et al., 2005).

O princípio da extração supercrítica é a solubilização do soluto em solvente em estado supercrítico. Isso faz com que a solubilidade tenha um papel fundamental na escolha do solvente, o que influenciará nos rendimentos e otimização do processo (PEDERSSETTI, 2008).

A solubilidade no meio supercrítico é influenciada pelo peso molecular das substâncias, a sua polaridade e os grupos funcionais presentes em sua estrutura (BRUNNER, 2005). Moléculas leves ou apolares, tem maior facilidade de serem dissolvidas em CO₂ supercrítico quando comparadas a moléculas pesadas (polímeros, ésteres, aromáticos, óleos, complexos metálicos) ou polares que apresentam pouca solubilidade (FALCÃO, 2011). Para melhorar essa situação,

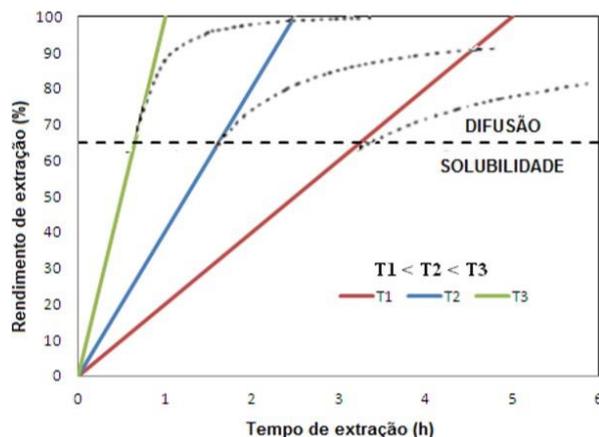
modificadores (cossolventes) podem ser adicionados ao meio, os quais irão auxiliar o CO₂, melhorando a solubilidade deste nos compostos alvos, além de exigir o emprego de menores pressões (PEREIRA & MEIRELES, 2010).

Dentre alguns dos solventes que podem ser utilizados para aumentar a polaridade e o poder de solvatação do CO₂, tem-se solventes orgânicos apolares (tolueno, etanol, acetona, n-hexano) (FALCÃO, 2011). O tolueno é um solvente relativamente barato e de fácil obtenção (ROCHA, 1995). É um hidrocarboneto aromático, sendo produzido no processo de produção de gasolina ou coque de carvão. É claro e incolor. Pode ser encontrado em uma infinidade de líquidos baratos e facilmente disponíveis, sendo altamente lipofílico (FIRESTONE & GOSPE, 2009).

Outra importante variável que tem influência sobre o sistema supercrítico é a pressão. Em pressões moderadas, fluoropolímeros apresentam solubilidade significativa no CO₂, diferente da maioria dos polímeros que necessita pressões elevadas para dissolvê-los (BRAY et al., 2004).

Em polímeros em estado elastomérico, acima de sua transição vítrea (T_g), a solubilidade governa o mecanismo de transferência de massa no sistema (POOLE et al., 2000). Conforme o aumento de temperatura, ocorrerão transições no polímero, devido a movimentações moleculares (BIONDO, 2014). Para que se tenha alta solubilidade, pode ser realizado o aumento na pressão que irá aumentar a densidade do fluido e conseqüentemente o poder solvente deste. Isso também é conseguido através do aumento da temperatura, pois o aumento na pressão de vapor dos compostos a serem dissolvidos tem efeito superior ao efeito da diminuição da densidade do fluido em temperaturas mais altas, como observado na Figura 12 (LAURENT et al., 2001).

Figura 12. Comportamento da extração supercrítica.

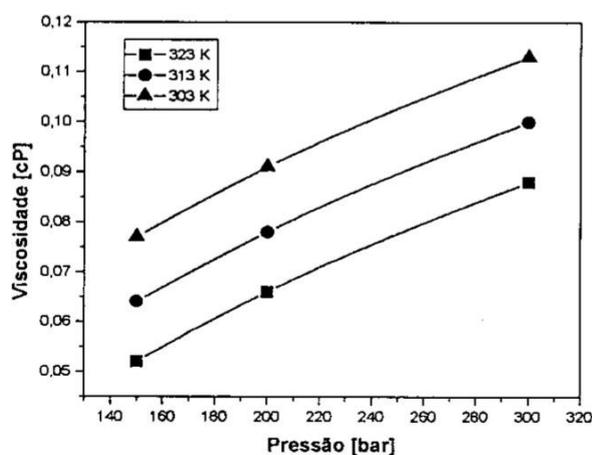


Fonte: Laurent et al. (2001).

Devido à maior atuação de moléculas sobre o soluto pelo aumento da densidade local de mistura, ocorre o aumento na solubilidade. Interações entre cossolventes e soluto como ligações de hidrogênio podem proporcionar efeitos interessantes dos cossolventes com os fluidos supercríticos (YUAN, 2004).

Outra característica dos fluidos supercríticos, é a viscosidade. Pela Figura 13, pode-se verificar que a viscosidade cresce conforme o valor da pressão aumenta e decresce com o aumento da temperatura. A viscosidade aumenta também com o aumento da densidade (FRANÇA, 1999).

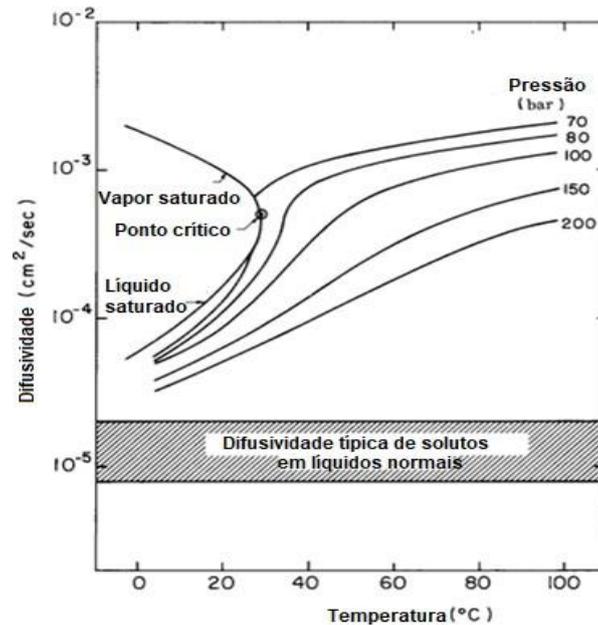
Figura 13. Comportamento da viscosidade do CO₂.



Fonte: FRANÇA (1999).

Já a respeito da difusividade, esta propriedade dos fluidos supercríticos pode também promover maior transferência de massa no sistema. No caso de polímeros vítreos, que possuem cadeias poliméricas rígidas e encontram-se abaixo da temperatura de sua T_g, a difusividade é o mecanismo mais importante na passagem de gás através da membrana (BAKER, 2004). Como pode ser analisado na Figura 14, a difusividade é inversamente proporcional à pressão, onde maiores pressões causam uma diminuição no valor da difusividade (DEL VALLE & AGUILERA, 1999).

Figura 14. Comportamento da difusividade do CO₂.



Fonte: Adaptado de McHugh (1994).

O funcionamento do sistema de fluidos supercríticos se dá geralmente pela utilização de uma fonte de CO₂, bomba de pressão, reator de separação, pré-aquecedor e válvula de extração. Existem ainda sistemas que operam com controladores de pressão e temperatura. O CO₂ pressurizado é encaminhado ao reator através da bomba e tem sua temperatura aumentada através do aquecedor. Dessa forma ocorre a mudança da condição do CO₂ para o estado supercrítico, fluindo sobre a matriz sólida da amostra (ROSA et al., 2009).

A utilização de fluidos supercríticos tem sido uma técnica utilizada na área de poluição ambiental, com resultados satisfatórios na extração de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, fósforo orgânico, cloro, pesticidas, poluentes orgânicos, dentre outros (YU, 2002). A tecnologia de fluidos vem sendo aplicada também na reciclagem de resíduos eletroeletrônicos e tem apresentado bom desempenho. Algumas aplicações do CO₂ na recuperação de resíduos eletroeletrônicos encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3. Aplicações com CO₂ supercrítico na indústria eletroeletrônica.

Objetivo	Processo	Referência
Delaminação de placas de circuito impresso	CO ₂ supercrítico e água	Sanyal et al. (2013)
Delaminação de placas de circuito impresso	CO ₂ supercrítico/2-propanol e água	Egerer et al. (2019)
Extração de eletrólitos de baterias de íon-lítio	CO ₂ / acetoneitrilo	Monnighoff et al. (2017)
Recuperação de cobre de placas de circuito impresso	CO ₂ / H ₂ SO ₄ e H ₂ O ₂	Calgaro et al. (2015)
Remoção de cobre e óxido de cobre de painéis solares	CO ₂ /hexano	Lee et al. (2019)

Fonte: Autor

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais e reagentes

Este trabalho foi realizado com diversas amostras de uma placa fotovoltaica da marca Canadian Solar modelo cs6Pp-265p. Para as diferentes análises foram utilizados álcool etílico da marca Sigma Aldrich, álcool isopropílico da marca Sigma Aldrich, acetato de etila da marca Êxodo Científica, hexano da marca Êxodo Científica, tolueno da marca Sigma Aldrich, diclorometano da marca Alphatec e acetona da marca Sigma Aldrich, todos com pureza analítica.

3.2 Caracterização das amostras

Para realizar a caracterização mássica dos módulos solares, primeiramente, as amostras foram removidas manualmente do painel. Três amostras com peso médio de 6,13 g foram submetidas a um tratamento de perda ao fogo (LOI) em forno mufla (Magnus) a 600° C por 1 hora. Após volatilizar a fração orgânica, a fração em peso dos polímeros foi realizada pela diferença entre o peso inicial e o peso final (após LOI). Vidro, célula solar e filamento metálico foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia por energia dispersiva— MEV/EDS (Tescan Vega- 3G – EDS Oxford Instruments). Vidro e célula solar foram triturados para caracterização por difração de raio-X (DRX) (Miniflex 300, Rigaku) e caracterização no fluorescência de raio-X (FRX) (Bruker – S2 Puma).

Para identificação dos polímeros foram realizadas análises de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) (Shimadzu – DSC-60 Plus), Análise Termogravimétrica (TGA) (Shimadzu – TGA-50) e Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) (Shimadzu – IR Prestige 21).

3.3 Delaminação dos módulos fotovoltaicos

Para delaminação das camadas dos módulos solares, estes foram submetidos à solubilização à pressão atmosférica e em CO₂ supercrítico para delaminação do módulo. Os testes à pressão atmosférica foram realizados em triplicata em um sistema fechado com um condensador tipo Allihn acoplado a um banho ultratermostático (Quimis, Q214M2) com temperatura programada de 5 °C (para condensar os vapores gerados). A temperatura foi fixada 18% abaixo do ponto

de ebulição de cada solvente para evitar a ebulição, sendo para acetato de etila (63°C), acetona (46°C), álcool etílico (63°C), álcool isopropílico (67°C), diclorometano (32°C), hexano (58°C) e tolueno (90°C). Relações sólido/líquido 1/10, 1/12, 1/15 e 1/17, em 300 rpm, tempos de 210, 420 e 510 min. Após os experimentos foi realizada a quantificação da recuperação e pureza das frações obtidas na melhor condição.

Nos testes à pressão supercrítica as amostras foram colocadas em um reator de aço inox 304 com volume de 98 mL, conectado a uma bomba de alta pressão (model 500D, Teledyne ISCO), a qual por sua vez é conectada a um cilindro de gás carbônico (99,5%). Para alcançar temperaturas acima de 100°C, um banho de aquecimento a óleo foi utilizado (Quimis, Q213-22). O sistema utilizado pode ser visualizado na figura 15. Nas análises foram variadas a pressão (75 – 140 bar), temperatura (40-180°C), razão sólido:líquido (1:10-1:17) e tempo (30 – 120 min). Ao final foi realizada a quantificação da recuperação e pureza das frações obtidas, sendo que na etapa de quantificação, todas as frações eram pesadas e os materiais aderidos possíveis de visualizar e remover manualmente.

Figura 15. Estação supercrítica.



Fonte: Autor.

Nas amostras em que não ocorreu a total separação das frações, as quantificações da eficiência de recuperação e de pureza dos componentes não foram realizadas. Para as camadas em que foi possível separar umas das outras, as quantificações da recuperação e de pureza foram determinadas. Nos casos em que permaneceram diferentes materiais aderidos nas camadas, considerou-se estas como

frações mistas.

A eficiência de recuperação foi obtida pela Equação (1) e a pureza dos componentes pela Equação (2). A eficiência de separação do material aderido (cell+EVA) foi obtida pela Equação (3).

$$\% \text{ Recuperação} = \left[\frac{\text{Massa da fração separada}}{\text{Massa da amostra total}} \right] \times 100 \quad (1)$$

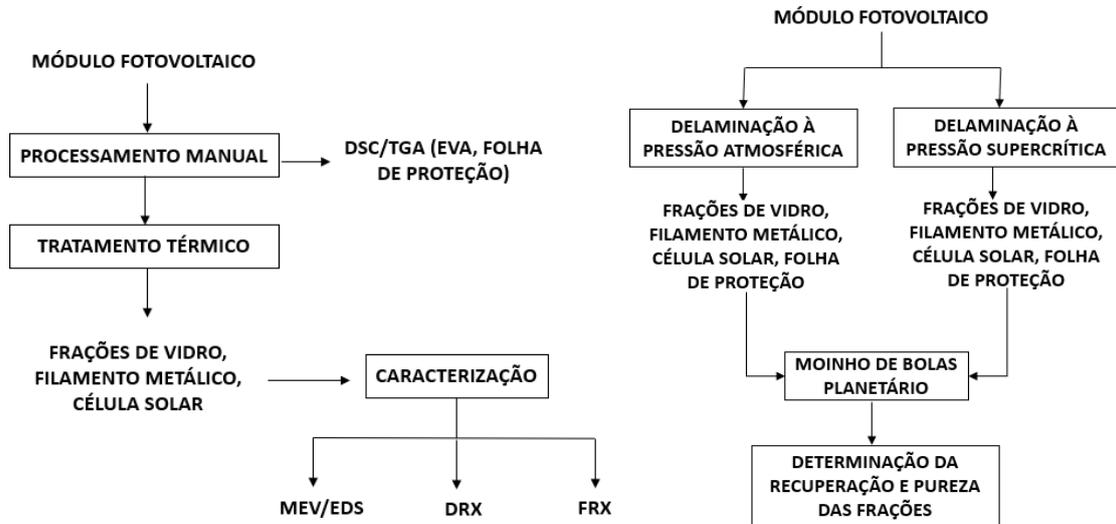
$$\% \text{ Pureza} = 100 - \left[\frac{\text{Massa do material aderido}}{\text{Massa da fração total separada}} \right] \times 100 \quad (2)$$

$$\% \text{ Separação} = \left[\frac{\text{Massa do material aderido separado}}{\text{Massa total do material aderido}} \right] \times 100 \quad (3)$$

A recuperação indica o quanto de material ainda resta após o processo, enquanto que a pureza indica o quão livre uma fração está de outros materiais aderidos. A separação dos aderidos, indica o quanto foi possível obter de célula+EVA, refletindo na maior pureza das demais frações. Ao determinar a recuperação e pureza dos componentes e a separação dos materiais aderidos é possível verificar o quão eficiente é o processo na delaminação. Quanto maiores os valores obtidos, maior volume de materiais recuperados. A delaminação eficiente possibilita o acesso a materiais de alto valor e a recuperação destes com melhor qualidade.

Para remover o material ainda aderido às frações após o processamento à pressão atmosférica e após o CO₂ supercrítico, a fração de vidro, filamento metálico e folha de proteção foram encaminhados ao moinho de bolas planetário (PULVERISETTE 6 classic line) com tempos de 1 a 15 min e 100 a 500 rotações por minuto. As etapas realizadas encontram-se esquematizadas na Figura 16.

Figura 16. Fluxograma dos processos realizados no trabalho.



Fonte: Autor.

4 MANUSCRITO

O manuscrito intitulado “Aplicação do CO₂ supercrítico na delaminação de um painel fotovoltaico com o objetivo de recuperar materiais valiosos”, apresentado a seguir, foi submetido ao periódico **Journal of CO₂ Utilization**.

Aplicação do CO₂ supercrítico na delaminação de um painel fotovoltaico com o objetivo de recuperar materiais valiosos

Scheunemann-Lovato, É.; Donato, L. M.; Lopes, P. P.; Tanabe, E. H.; Bertuol, D. A.

Laboratório de Processos Ambientais (LAPAM), Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 97105-900, Brasil

RESUMO

A demanda por painéis fotovoltaicos tem aumentado em anos recentes e os recursos utilizados em sua produção como silício metálico com altos custos de produção, e prata, que está se tornando escassa, em adição a presença de metais tóxicos como o chumbo, destacam a importância da reciclagem desses materiais. Um dos principais desafios para a reciclagem é a delaminação dos painéis, onde os fluidos supercríticos surgem como uma alternativa eficaz. Constituintes de um módulo fotovoltaico foram submetidos a análises de MEV/EDS, DRX, FRX, TGA, DSC e FTIR. Testes de delaminação foram realizados em pressão atmosférica na presença de diferentes cossolventes para avaliação da eficiência do processo. De forma comparativa testes foram realizados em CO₂ supercrítico (ScCO₂). Após a delaminação em ambos os processos, os componentes que ainda apresentavam um baixo grau de liberação de materiais aderidos, foram processados em um moinho de bolas planetário. Em seguida foram determinadas a recuperação e a pureza das frações delaminadas e a separação dos materiais aderidos. Os melhores resultados de recuperação e pureza do vidro, filamento metálico e folha de proteção ocorreram em ScCO₂ com tolueno e moinho de bolas planetário, sendo superiores a 96%. A recuperação de célula solar e EVA (Célula+EVA) foi superior a 85%, onde encontram-se metais de alto valor como Si e Ag. O ScCO₂, além de recuperar metais de alto valor e diminuir o volume de solvente, viabilizou a delaminação do painel fotovoltaico com tempo cerca de 3,5 vezes menor que à pressão atmosférica.

Palavras-chave: Módulo fotovoltaico, CO₂ supercrítico, Tolueno, Silício, Prata.

1 Introdução

Conforme a Agência Internacional de Energia (AIE), até 2050, cerca de 11% da oferta de energia elétrica no mundo terá a energia solar como fonte de geração. Para 2050, estima-se que haja entre 5,5 e 6 milhões de toneladas de resíduos de painéis no mundo (IRENA, 2016). Dentre os painéis mais difundidos, têm-se os painéis monocristalinos, constituídos de silício (Si), índio e fósforo; policristalinos, constituídos de Si e chumbo (Pb) e de filme fino de telureto de cádmio (DENG et al., 2019).

Entre os diversos componentes dos painéis, a célula se destaca pela presença do Si metálico de alta pureza, com alto valor de mercado. Esta representa cerca de 60% do custo de todo o módulo, sendo que a bolacha de Si equivale a 65% do custo da célula solar (KANG et al., 2012). Com isso, a sua recuperação é de grande interesse para produção de novos painéis fotovoltaicos (PV). A reciclagem dos PV diminuirá impactos causados pela contaminação de metais tóxicos e cancerígenos, tais como o Pb, resultando em menor extração de matéria-prima e diminuição dos custos de produção.

Nos últimos anos, a reciclagem de equipamentos eletrônicos utilizando a tecnologia supercrítica vem ganhando grande destaque. O CO₂ supercrítico (ScCO₂) atinge seu ponto crítico acima de 31,1°C e 73,8 bar. Nesse estado, a densidade do CO₂ é similar à densidade do CO₂ líquido e a viscosidade do CO₂ é similar ao CO₂ gasoso (XU et al., 2013). Estas propriedades do fluido supercrítico entre a fase líquida e gasosa tornam-no com maior poder de dissolução. As características de alta difusividade, baixa viscosidade, ausência de tensão superficial dos fluidos supercríticos indicam esta tecnologia atraente para extração de compostos (ARGENTA et al., 2017; ORTIZ & KRUIZE, 2020; FITZPRACK et al., 2018).

Uma dificuldade é que o ScCO₂ é um solvente apolar, enquanto complexos metálicos apresentarem forte polaridade, o que pode resultar em baixa interação durante o processo de extração (REISDÖRFER et al., 2019). Para contornar essa dificuldade, a adição de modificadores ou cossolventes orgânicos podem ser usados para alterar a polaridade do ScCO₂ e aumentar a solubilidade dos componentes fazendo a capacidade de extração mais eficaz (JUNIOR et al., 2010).

A extração de polímeros de placa de circuito impresso (PCI's) em adição ao uso de solventes orgânicos (VERMA et al., 2017a, VERMA et al., 2017b), podem ser realizados empregando ScCO_2 (CALGARO et al., 2015). Metais como cobre, cobalto, índio e neodímio também podem ser extraídos utilizando essa tecnologia (CALGARO et al., 2015; BERTUOL et al., 2016; ARGENTA et al., 2017; REISDÖRFER et al., 2019).

Em relação à delaminação dos módulos fotovoltaicos, até onde os autores sabem, não foram encontrados relatos na literatura do uso de ScCO_2 com essa finalidade. A delaminação com fluidos supercríticos é ambientalmente amigável, pois não gera gases de efeito estufa, não degrada componentes importantes e permite a produção de matéria-prima secundária pela reciclagem eficiente desses resíduos.

Diante disso, o principal objetivo deste trabalho foi analisar a eficiência da tecnologia de fluidos supercríticos na delaminação de painéis fotovoltaicos, visando recuperar materiais de alto valor agregado como Ag, Si e Pb, além de polímeros e vidro.

2 Materiais e métodos

2.1 Caracterização dos módulos fotovoltaicos

As amostras foram coletadas do módulo fotovoltaico com auxílio de uma tesoura para metais. A caracterização foi realizada em termos da massa dos diferentes constituintes. A Figura 1 apresenta os principais constituintes do painel fotovoltaico: a moldura de alumínio (1), vidro (2), polímero etil vinil acetato (EVA) (3), filamento metálico (4), camada antirreflexiva (5), célula solar (6), folha de proteção (7) e caixa de junção (8).

A moldura de alumínio (1) não foi utilizada neste estudo, pois o objetivo foi delaminar o “wafer” de Si, composto pelas camadas (2) a (7). O componente (8) também permaneceu fora do estudo deste trabalho por não fazer parte do wafer.

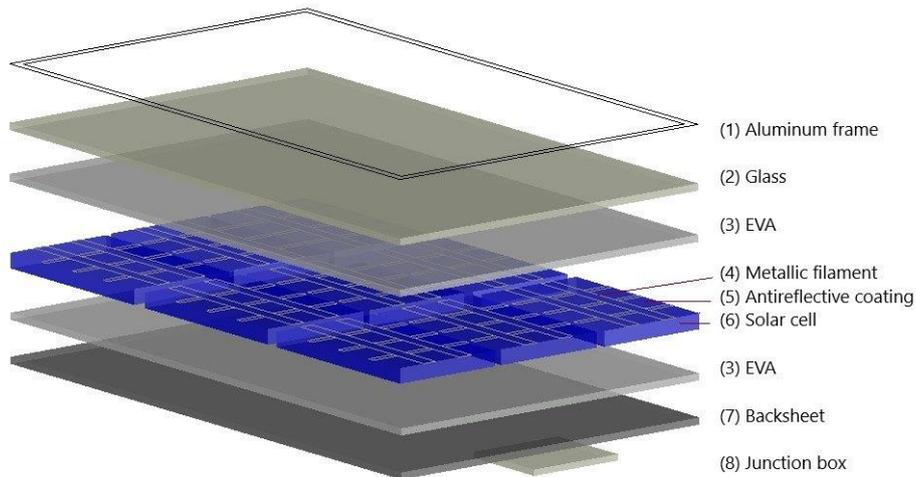


Figura 1. Constituintes presentes em um painel fotovoltaico de silício cristalino: (1) Moldura de alumínio, (2) Vidro, (3) EVA, (4) Filamentos metálicos, (5) Camada antirreflexiva, (6) Célula solar, (7) Folha de proteção, (8) Caixa de junção.

O quadro de alumínio (1) é utilizado para emoldurar e facilitar a instalação dos módulos fotovoltaicos em um painel. O vidro (2) é utilizado para melhorar a transmitância à radiação solar. O EVA (3) é utilizado como encapsulante para aderir as células ao vidro e à folha de proteção. Os contatos elétricos frontais (4) e posteriores (6) influenciam o fluxo de corrente elétrica e a performance de uma célula solar (ALI & HOSSAIN, 2017). A camada antirreflexiva (AR) (5) diminui a alta reflexão da luz devido à presença do silício no módulo fotovoltaico (KANG et al., 2012). A célula solar é o componente gerador de energia fotovoltaica composta de uma bolacha de silício (6) (DENG et al., 2019). A folha de proteção (7) é composta de polímero, utilizada para proteger a placa solar. A caixa de junção realiza a conexão elétrica, impedindo o retorno da corrente elétrica em casos de defeito (WU et al., 2019).

Três amostras com peso médio de 6,13 g foram submetidas a um tratamento de perda ao fogo (LOI) em forno mufla (Magnus) a 600° C por 1 hora. Após volatilizar a fração orgânica, a fração em peso dos polímeros foi realizada pela diferença entre o peso inicial e o peso final (após LOI). A fração inorgânica resultante é atribuída ao vidro (2), filamentos metálicos (4) e célula solar (6). Vidro e célula solar foram triturados para determinar as fases cristalinas por difração de raio-X (DRX) (Miniflex 300, Rigaku) e caracterização no fluorescência de raio-X (FRX) (Bruker – S2 Puma).

A morfologia e componentes qualitativos do vidro (2), filamento metálico (4) e célula solar (6) foram obtidos por microscopia eletrônica de varredura acoplada à

espectroscopia de energia dispersiva — MEV/EDS (Tescan Vega-3G – EDS Oxford Instruments).

2.2 Análise termogravimétrica e calorimetria exploratória diferencial

Para determinar as temperaturas de degradação dos polímeros EVA (3) e folha de proteção (7), a análise termogravimétrica (TGA) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas. As amostras obtidas manualmente com aproximadamente 15 mg cada, foram aquecidas até 1000 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C / min sob atmosfera inerte de nitrogênio com uma vazão de 50 ml/min para o TGA (OSAYEMWENRE & MEYER, 2014). Para o DSC, foi realizado o aquecimento até 600°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min sob atmosfera inerte de nitrogênio a uma vazão de 50 ml/min (FIANDRA et al., 2019).

2.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A folha de proteção (7) foi submetida à análise por FTIR (Shimadzu – IR Prestige 21), a fim de identificar o polímero presente.

2.4 Delaminação dos módulos fotovoltaicos

2.4.1 Delaminação à pressão atmosférica

A delaminação do módulo foi realizada com diferentes solventes à pressão atmosférica. Isso ocorreu através da solubilização da camada polimérica, a qual atua como um adesivo dificultando a separação dos componentes.

Um estudo preliminar foi realizado para identificar os solventes mais eficientes na solubilização com amostras de peso médio de 5 gramas. A temperatura foi fixada 18% abaixo do ponto de ebulição de cada solvente, para evitar a ebulição, sendo: acetato de etila (63°C), acetona (46°C), álcool etílico (63°C), álcool isopropílico (67°C), diclorometano (32°C), hexano (58°C) e tolueno (90°C). Relações sólido/líquido (S:L) de 1/10, 1/12, 1/15 e 1/17, em 300 rpm, em tempos de 210, 420 e 510 min foram utilizados.

Os testes foram realizados em triplicata em um sistema fechado com um condensador tipo Allihn acoplado a um banho ultratermostático (Quimis, Q214M2), com temperatura programada de 5 °C (para condensar os vapores gerados). As

amostras tiveram monitoramento constante da temperatura através de um termômetro. A solução foi separada da fração sólida através de filtração.

2.4.2 Delaminação utilizando fluido supercrítico

O sistema utilizado nos experimentos de ScCO₂ está apresentado na Figura 2. As amostras foram colocadas em um reator de aço inox 304 com volume de 98 mL, conectado a uma bomba de alta pressão (model 500D, Teledyne ISCO), a qual por sua vez é conectada a um cilindro de gás carbônico (99,5%). Para alcançar temperaturas acima de 100 °C, um banho de aquecimento a óleo foi utilizado (Quimis, Q213-22). A depressurização do sistema foi realizada em uma válvula (3) localizada abaixo do reator, sendo a amostra extraída armazenada em um béquer (4) e o solvente recuperado em um frasco coletor (5), não ocorrendo lançamento dos solventes no meio ambiente.

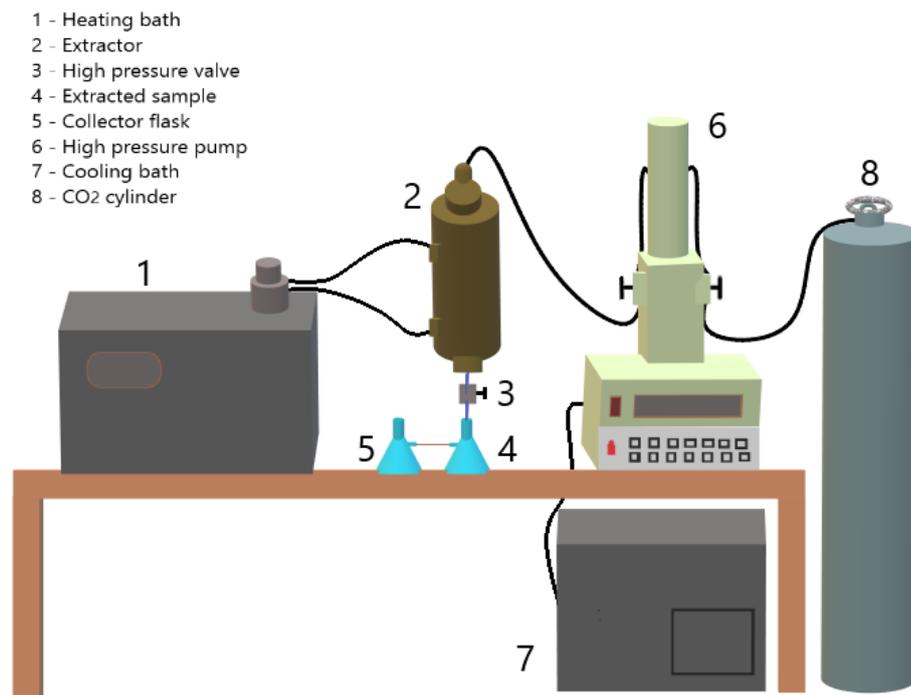


Figura 2. Sistema para separação dos constituintes do módulo fotovoltaico à pressão supercrítica. Componentes do sistema: (1) Banho de aquecimento a óleo, (2) extrator, (3) válvula de alta pressão, (4) béquer, (5) frasco coletor, (6) bomba de alta pressão, (7) banho ultratermostático frio, (8) cilindro de CO₂.

Testes preliminares no sistema supercrítico foram realizados empregando variações de pressão (75 – 140 bar), temperaturas (40 – 180°C), relação sólido: líquido (1/7 – 1/17), tempos (30 – 120 min), com a adição de cossolventes utilizados

na condição atmosférica para comparar a eficiência de delaminação, baseados em literatura (KIM & LEE, 2012; SILVEIRA, 2015). A avaliação da cinética de solubilização do EVA foi realizada com o solvente que apresentou o melhor resultado nos testes preliminares.

Os parâmetros de testes utilizados sob condições otimizadas com o melhor solvente em ScCO₂ são apresentados na Tabela 1.

Testes de otimização com CO₂ supercrítico				
Solvente	Temperatura (°C)	Pressão (Bar)	Relação S:L (g/mL)	Tempo de extração (min)
Tolueno	180	75	1/12	30; 45; 60; 120
	180	75; 107,5; 140	1/12	60
	180	75	1/7; 1/12; 1/15;1/17	60

Tabela 1. Condições utilizadas nos testes preliminares e otimizados com o tolueno no ScCO₂.

2.4.3 Determinação da eficiência de delaminação após os testes à pressão atmosférica e em CO₂ supercrítico.

Após a remoção dos materiais do sistema à pressão atmosférica e em ScCO₂ e tolueno, a eficiência de separação das camadas 2 a 7 representadas na Figura 1, foram determinadas. Onde não houve a separação entre os componentes, isto é, quando três ou mais elementos permaneceram aderidos entre si, as quantificações da eficiência de recuperação e pureza dos componentes não foram realizadas, pois o processo foi considerado ineficiente. Nos casos em que a delaminação foi mais eficiente, resultando aglomerados formados por até dois componentes aderidos, as quantificações foram determinadas. Quando materiais permaneceram aderidos (pelo poder adesivo do EVA) nos componentes, considerou-se estes como frações mistas. Os materiais aderidos são constituídos de célula e EVA, que não é completamente solubilizado após os testes. As frações obtidas foram visualizadas a olho nu, e a sua separação foi realizada manualmente e então quantificada.

A eficiência de recuperação do vidro, filamento metálico e folha de proteção foi obtida pela Equação (1) e a pureza destes pela Equação (2). A eficiência de separação do material aderido (Célula+EVA) foi obtida pela Equação (3).

$$\% \text{Eficiência de recuperação} = \left[\frac{\text{Massa da fração separada}}{\text{Massa total da amostra}} \right] \times 100 \quad (1)$$

$$\% \text{Pureza} = 100 - \left[\frac{\text{Massa do material aderido}}{\text{Massa da fração total separada}} \right] \times 100 \quad (2)$$

$$\% \text{ Separação} = \left[\frac{\text{Massa do material aderido separado}}{\text{Massa total do material aderido}} \right] \times 100 \quad (3)$$

A recuperação indica o quanto de material ainda resta após o processo, enquanto que a pureza indica o quão livre uma fração está de outros materiais aderidos. A separação dos aderidos, indica o quanto foi possível obter de célula+EVA, refletindo na maior pureza das demais frações. Ao determinar a recuperação e pureza dos componentes e a separação dos materiais aderidos é possível verificar o quão eficiente é o processo na delaminação. Quanto maiores os valores obtidos, maior é o volume de materiais recuperados. A delaminação eficiente possibilita o acesso a materiais de alto valor e a recuperação destes com melhor qualidade.

A quantificação da recuperação e pureza foi realizada para o vidro, filamento de chumbo e folha de proteção em função do grau de impurezas aderidas. As impurezas são constituídas por um aglomerado contendo partículas da célula solar e EVA, denominado de material aderido (Célula+EVA). Na célula são encontrados metais de alto valor como Si e Ag, sendo importante a sua recuperação. Ao final do processo à pressão atmosférica e em ScCO₂ da melhor condição e após o processo com moinho de bolas planetário, foi realizada a quantificação da recuperação de Célula+EVA.

2.5 Separação mecânica de modulo fotovoltaico após a delaminação à pressão atmosférica e após fluidos supercríticos

Após a etapa de delaminação os materiais foram submetidos a uma nova etapa para promover a liberação dos materiais ainda agregados. Esta etapa foi realizada em um moinho de bolas planetário (PULVERISETTE 6 classic line).

Testes preliminares foram realizados para determinar as melhores condições de operação para cada fração, colocadas separadas primeiramente para analisar se não haveria sua cominuição, conforme Tabela 2.

Frações	Tempo (min)	Rotações por min (rpm)
Vidro	1; 5; 15	100; 300; 500
Filamento metálico, Folha de proteção	1; 5	100; 300; 500

Tabela 2. Condições otimizadas utilizadas no moinho de bolas para remoção de agregados das frações

A eficiência de remoção das impurezas (material aderido) foi realizada através do balanço de massa das frações da amostra, sendo estas previamente pesadas. A eficiência de recuperação, pureza e separação dos materiais após o moinho de bolas foi calculada pela Equação (1), (2) e (3), respectivamente.

3 Resultados e Discussão

3.1 Caracterização mássica do módulo fotovoltaico

Na caracterização mássica do módulo fotovoltaico, três amostras do módulo com dimensões de 1,8 cm x 3,6 cm cada foram utilizados, com massa média de $6,13 \pm 1,10$ g. Os resultados mostraram que a maior fração percentual de massa foi de vidro (2), com $77,41 \pm 1,13$ wt.%. O filamento metálico (4) apresentou um percentual mássico de $1,6 \pm 0,89$ wt.%. A célula solar (6) representou no módulo fotovoltaico um valor de $6,77 \pm 0,09$ wt.%. Os polímeros representaram cerca de $14,06 \pm 0,46$ wt.% da amostra total, sendo determinado pelo LOI. Devido à eliminação das camadas poliméricas na mufla, outro teste foi realizado com a separação manual de amostras que não passaram pela mufla, a fim de viabilizar a caracterização das mesmas. As amostras sem a mufla apresentaram valores médios da massa de vidro, filamento metálico e célula solar similares às que foram submetidas à mufla. Os polímeros EVA (3) apresentaram uma massa de $9,96 \pm 0,32$ wt.%, enquanto a folha de proteção (7) representou $4,26 \pm 0,14$ wt.%.

A Figura 3 apresenta as frações do módulo solar com suas respectivas frações mássicas. IRENA (2016) mostrou que os painéis fotovoltaicos cristalinos são constituídos com 76 wt. % de vidro, 5 wt. % de célula solar, 1 wt. % de filamento e 10 wt. % de polímeros.

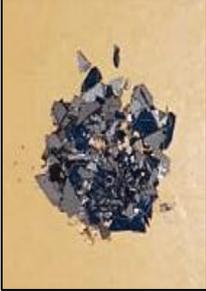
<p style="text-align: center;">Amostra</p>  <p style="text-align: center;">MM = 6,13 g ±1,10</p>	<p style="text-align: center;">Vidro</p>  <p style="text-align: center;">MM = 4,74 g (77,41±1,13 wt. %)</p>	<p style="text-align: center;">Filamento Metálico</p>  <p style="text-align: center;">MM = 0,09 g (1,6±0,89 wt. %)</p>
<p style="text-align: center;">Célula Solar</p>  <p style="text-align: center;">MM = 0,41 g (6,77± 0,09 wt. %)</p>	<p style="text-align: center;">Polímero EVA</p>  <p style="text-align: center;">MM = 0,61 g (9,96±0,32 wt. %)</p>	<p style="text-align: center;">Folha de Proteção</p>  <p style="text-align: center;">MM = 0,26 g (4,26±0,14 wt. %)</p>

Figura 3. Componentes de um módulo fotovoltaico. MM = Massa média.

O MEV/EDS das faces frontal e posterior da célula solar, do filamento metálico e do vidro estão apresentados nas Figuras 4, 5, 6 e 7, respectivamente.

Na face frontal da célula analisada (Figura 4 (a)) pelo MEV (Figura 4 (b)), visualiza-se a presença de grânulos distribuídos de forma homogênea (OSAYEMWENRE & MEYER 2013). O EDS (Figura 4 (c)) indica maior quantidade de Si metálico na face frontal da célula, conforme Chen et al. (2019).

Na região dos contatos elétricos frontais da célula analisados (Figura 4 (d)) pelo MEV (Figura 4 (e)), é possível visualizar aglomerados, considerados como cristaltos de prata (Ag) (FERRADA et al., 2015). Pelo EDS (Figura 4 (f)), há predomínio de Ag, e o titânio (Ti) e Si podem ser residuais da camada antirreflexiva (AR) (RADZIEMSKA et al., 2009).

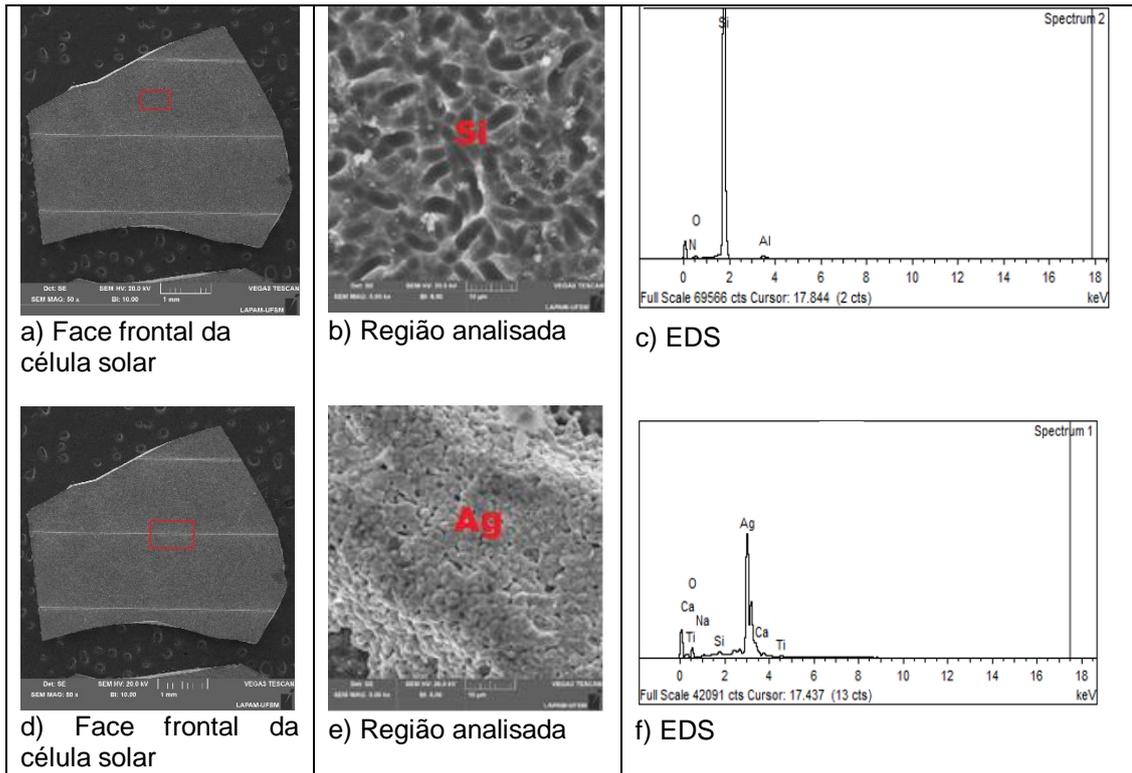


Figura 4. MEV/EDS da face frontal da célula solar.

Na imagem da face inferior da célula (Figura 5 (a)), analisada pelo MEV (Figura 5 (b)), é possível visualizar regiões mais claras que indicam a presença de alumínio (Al). A camada de Al possui estrutura porosa rodeada de partículas de Al-Si e uma fina camada de óxido de alumínio (POPOVICH et al., 2013). No EDS (Figura 5 (c)), Al e Si são os elementos mais representativos, conforme Kang et al. (2012).

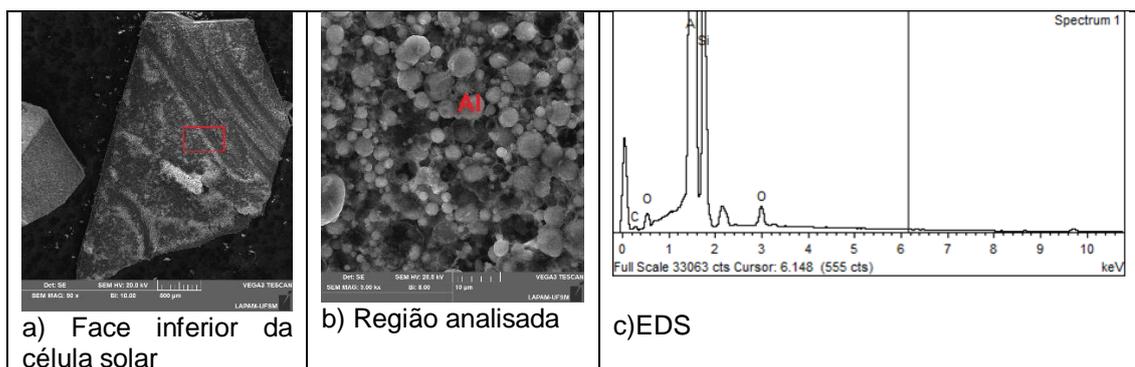


Figura 5. MEV/EDS da face inferior da célula solar.

A Figura 6 (a) apresenta a região do filamento metálico analisada, e a Figura 6 (b) o MEV do material. Na Figura 6 (c), o EDS indica maior presença de chumbo (Pb) e menores quantidades de estanho (Sn) e cobre (Cu) no filamento metálico que faz a conexão elétrica entre células (DENG et al., 2019).

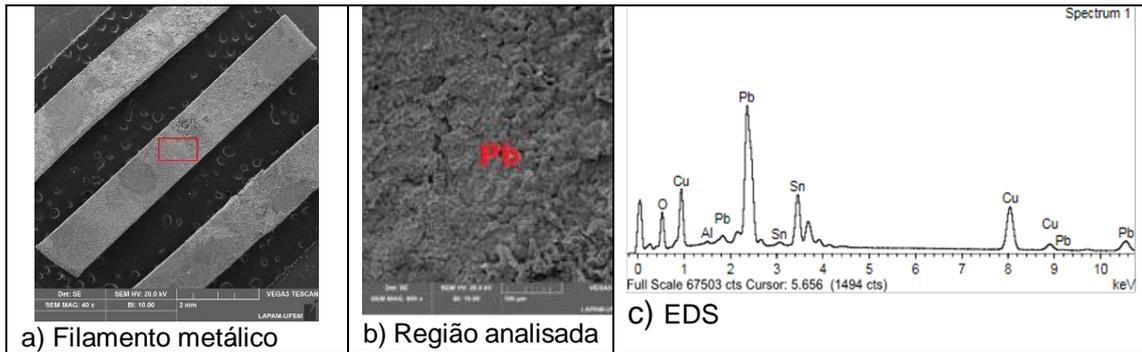


Figura 6. MEV/EDS do filamento metálico.

Na região do vidro analisada (Figura 7 (a)) pelo MEV (Figura 7 (b)) é possível visualizar que sua superfície é mais lisa e uniforme com predomínio do Si. Há pontos brancos que podem ser sujeiras (OWOEYE et al., 2019). No EDS (Figura 7 (c)), há predominância de Si, de acordo com a literatura. O SiO_2 é o principal constituinte do vidro. A presença de cálcio e sódio é devida à participação destes na fusão do vidro (JESS & WASSERSCHIED, 2020).

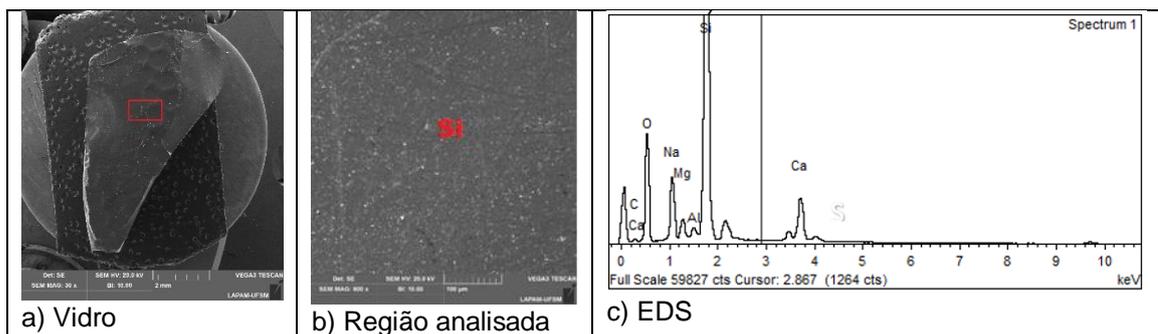


Figura 7. MEV/EDS da fração de vidro.

3.1.1 Análise de DRX

A Figura 8 apresenta o DRX da célula solar e do vidro.

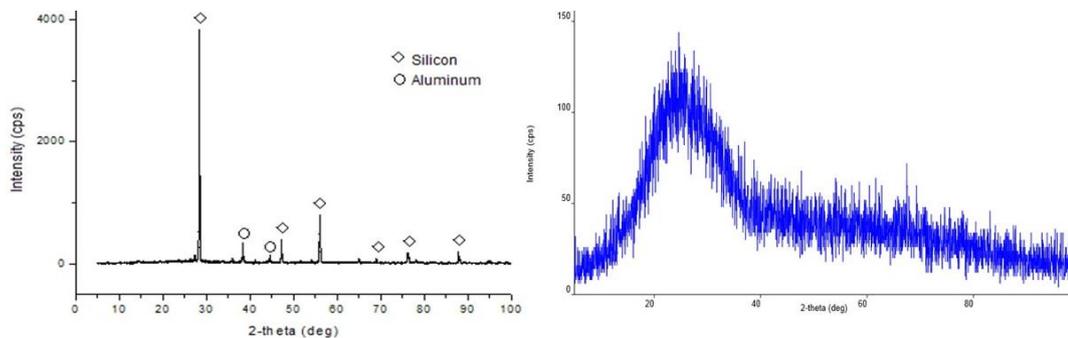


Figura 8. a) DRX da célula solar.

b) DRX do vidro.

No DRX da célula solar (Figura 8 (a)), o pico de maior intensidade é característico do Si metálico, como observado por Chen et al. (2019). Essa mesma fase (código 00-001-0787) aparece nos outros dois maiores picos, conforme análise em banco de dados (PDF2). A estrutura do material é cúbica (STRAUMANIS et al., 2002). A presença de Al foi observada por Popovich et al. (2013). O DRX do vidro (Figura 8 (b)) indica que sua estrutura é amorfa. Segundo Lin et al. (2015) há presença de dióxido de silício (SiO_2) no vidro.

3.1.2 Análise de FRX

O FRX da célula solar e do vidro estão apresentados na Tabela 3.

Célula Solar		Vidro	
Constituintes	%	Constituintes	%
Al	19,25	Si	73,48
Si	69,69	Ca	22,79
S	0,26	Al	1,55
Ca	3,49	S	0,8
Pb	0,13	O	0,73
Ti	4,93	Sb	0,57
Cu	0,08	Outros	0,08
Ag	1,11		
Sn	0,49		
Outros	0,57		

Tabela 3. FRX da fração célula solar e fração vidro.

Para a célula solar (6), o FRX (Tabela 3) indicou a presença de diferentes metais. Si e Al são encontrados na face frontal e inferior da célula solar, como já mencionado. O enxofre e cálcio provavelmente são residuais do vidro (2), conforme Lin et al. (2015). Chumbo, estanho e cobre são residuais dos filamentos metálicos (4), e o estanho também da camada antirreflexiva (5) (ALI et al., 2014). O Ti e a Ag são parte da pasta de Ag serigrafada na célula solar como indicado no EDS.

No vidro (2), tem-se predominantemente o elemento Si com 73,48%, similar ao valor de 72,33% encontrado por Lin et al. (2015). Ca, Al e S se encontram no vidro na forma de CaO , Al_2O_3 e SO_3 (LIN et al., 2015). O antimônio (Sb) é utilizado como retardante de chama em polímeros (BABUSHOK et al., 2017).

A célula solar contém 4,67% de silício metálico, considerando que o módulo tem uma área de 16.500 cm^2 . As contribuições para o peso total foram 0,74 kg (Si

metálico), 0,4 kg (Al) e 0,012 kg (Ag). Valores similares foram relatados por IRENA (2016) e Fiandra et al. (2019).

3.1.3 Análise termogravimétrica e calorimetria exploratória diferencial

As análises termogravimétricas dos polímeros EVA (3) e folha de proteção (7) estão representadas nas Figuras 9 e 10, respectivamente.

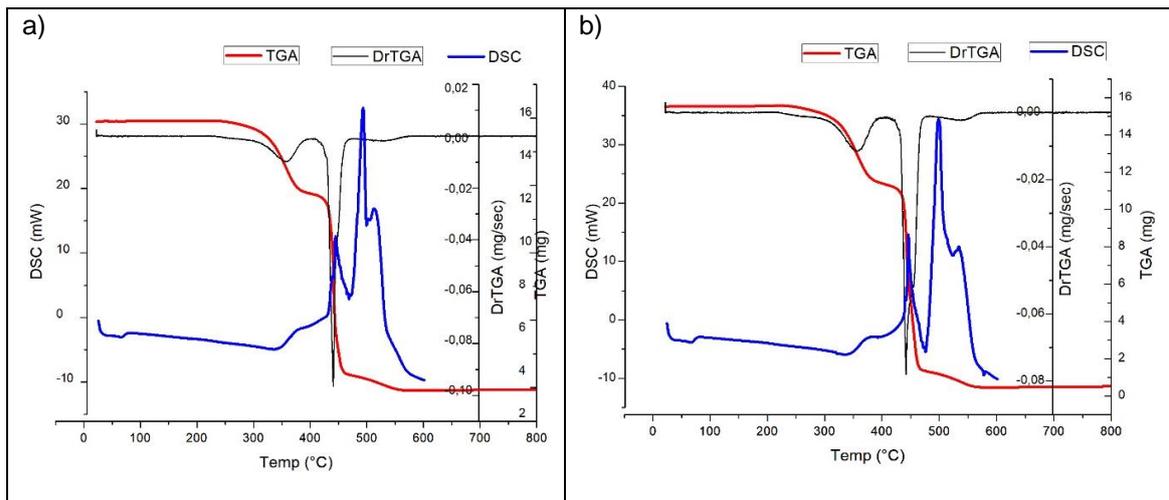


Figura 9. Análises termogravimétricas TGA e DSC do polímero EVA (3) acima (a) e abaixo (b) da célula solar (6).

As amostras da Figura 9 (a-b), apresentam o mesmo comportamento, considerado o mesmo material. No TGA, a perda de massa significativa ocorreu entre 330 a 550 °C, com 94% de degradação do EVA (FIANDRA et al., 2019).

Na curva de perda de massa diferencial (DrTGA), as temperaturas de maior decomposição são 340 °C e 440 °C. Neste caso, a degradação térmica do EVA ocorre em duas etapas. No primeiro pico (300-350°C), há degradação de grupos acetato de vinila, ocorrendo aumento do ácido acético. Entre 420°C e 480°C, a cadeia principal sofre degradação, com aumento de voláteis etilênicos e maior decomposição do EVA. Entre 480°C e 530°C, tem-se a degradação de cadeias de polietileno e do resíduo carbonáceo. O material restante pode ser atribuído a compostos que uniam o EVA com outras camadas (SiO) ou ainda, aos retardadores de chama (FIANDRA et al., 2019).

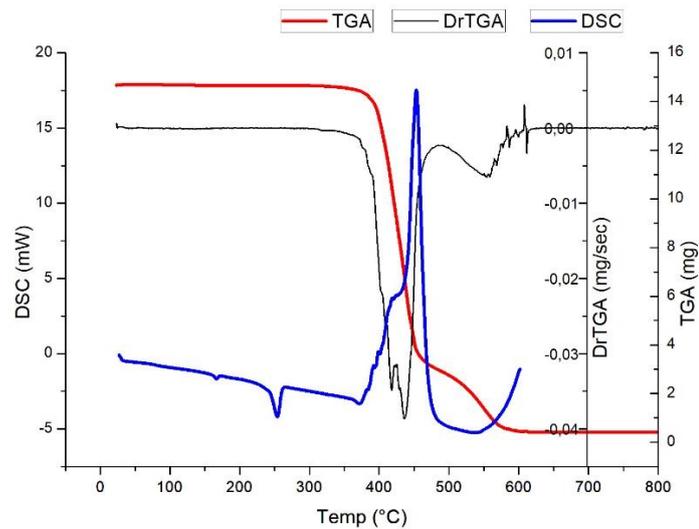


Figura 10. TGA e DSC da folha de proteção (7) do módulo fotovoltaico.

Na Figura 10, correspondente à folha de proteção (7), a perda de massa ocorreu entre 390°C e 590°C. A DrTGA indica que as temperaturas de maior decomposição são 420 °C e 440 °C. Bannach et al. (2011) identificaram o PET (polietileno tereftalato) em uma análise de TGA similar. Conforme Ebnesajjad (1994), em 450 °C ocorre a degradação do PVF. Knausz et al. (2015), indicaram que em 169°C, tem-se o pico de cristalização do PVF (fluoreto de polivinil). Bannach et al. (2011) apontaram 249,7 °C como um ponto de fusão do PET.

3.1.4 Análise de FTIR

Os resultados do FTIR da folha de proteção (7) são mostrados na Figura 11.

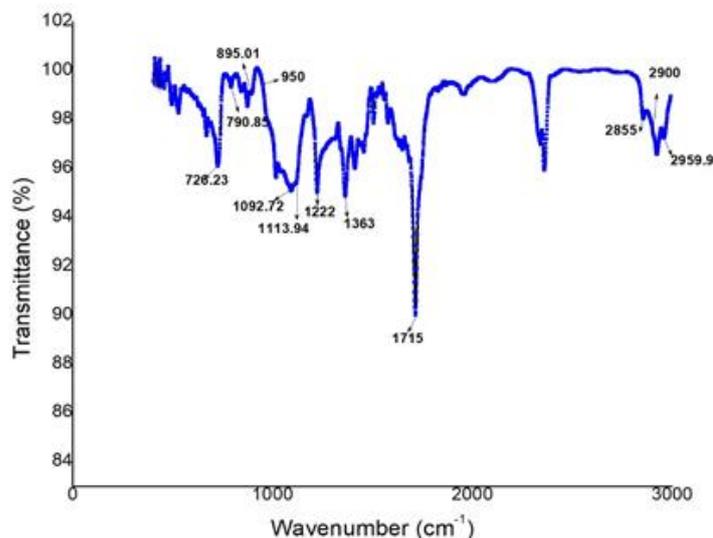


Figura 11. FTIR da folha de proteção do módulo fotovoltaico.

O espectro da folha de proteção (7) apresenta bandas características em 726,23 cm^{-1} (vibração CH_2), 790,85 cm^{-1} (alongamento C-F), 895,01 cm^{-1} (alongamento C-H) (FARREL et al., 2019). Apresenta bandas em 950 cm^{-1} (vibração C-F), 1092,72 cm^{-1} (vibração C – O) (D’ALESSIO et al., 2004; VERLEYE et al., 2001). O pico em 1113,94 cm^{-1} decorre da transformação do PET de amorfo para cristalino (DONELLI et al., 2009). Bandas foram identificadas em 1222 cm^{-1} (vibração $[\text{C}(=\text{O})\text{O}]$), 1363 cm^{-1} (vibração CH_2), 1715 cm^{-1} (C=O), 2855 cm^{-1} (alongamento CH_2), 2900 cm^{-1} e 29589,90 cm^{-1} (alongamento C-H) (VERLEYE et al., 2001; DONELLI et al., 2009; FARREL et al., 2019; GUIDELLI et al., 2011; BIMESTRE et al., 2012).

A análise pelo FTIR está de acordo com o TGA/DSC, sendo possível que a folha de proteção seja uma blenda polimérica de PET e PVF, popularmente chamada Tedlar (FIANDRA et al., 2019).

3.2 Delaminação do módulo fotovoltaico

3.2.1 Delaminação à pressão atmosférica

Na delaminação à pressão atmosférica, o solvente que obteve sucesso na separação dos componentes do módulo fotovoltaico foi o tolueno com proporção S/L:1/17, no tempo de 210 min. O diclorometano e o hexano funcionaram de forma parcial na separação, como visualizado na Tabela 4. Com isso, não foi quantificada a recuperação e a pureza dos mesmos. Acetato de etila, acetona, álcool etílico, álcool isopropílico não causaram mudanças na amostra.

Solvente	Temperatura (K)	Tempo de delaminação (min)	Ocorreu Delaminação
Acetato de etila	336,15	510	Não
Acetona	319,15	510	Não
Álcool etílico	336,15	510	Não
Álcool isopropílico	340,15	510	Não
Diclorometano	305,15	420	Parcial
Hexano	331,15	510	Parcial
Tolueno	363,15	210	Sim

Tabela 4. Tempos utilizados para a delaminação do módulo com diferentes solventes à pressão atmosférica.

A perda de massa total do módulo, após o processo com o tolueno, foi de 16,94 \pm 0,25%, possivelmente atribuída a solubilização do polímero EVA. Chen et al.

(2019) verificou que o EVA sofre dissolução em solventes aromáticos e aquecidos ocorrendo variação no peso do módulo solar, sendo um indicativo da maior eficiência do tolueno na delaminação. A recuperação com o tolueno para os componentes de forma individual foi 100%. A pureza do vidro (2), filamento metálico de Pb (4) e folha de proteção (7) foi de $77\pm 0,73\%$, $81,5\pm 0,24\%$ e $89,2\pm 0,27\%$, respectivamente O EVA (3) permaneceu fortemente aderido à célula solar (6) e à camada AR (5), não sendo possível separar as duas últimas pois a camada AR é passivada sob a célula. A recuperação de célula solar e EVA (Célula+EVA) (Figura 12) foi de $50,48\pm 0,17\%$. O tempo de 210 min é elevado e para reduzir esse tempo, novos testes foram realizados com ScCO_2 e tolueno.

A Figura 12 apresenta os agregados não solubilizados constituídos da célula solar (6), polímero EVA (3) e camada antirreflexiva (5).



Figura 12. Material aderido aos componentes delaminados do módulo fotovoltaico.

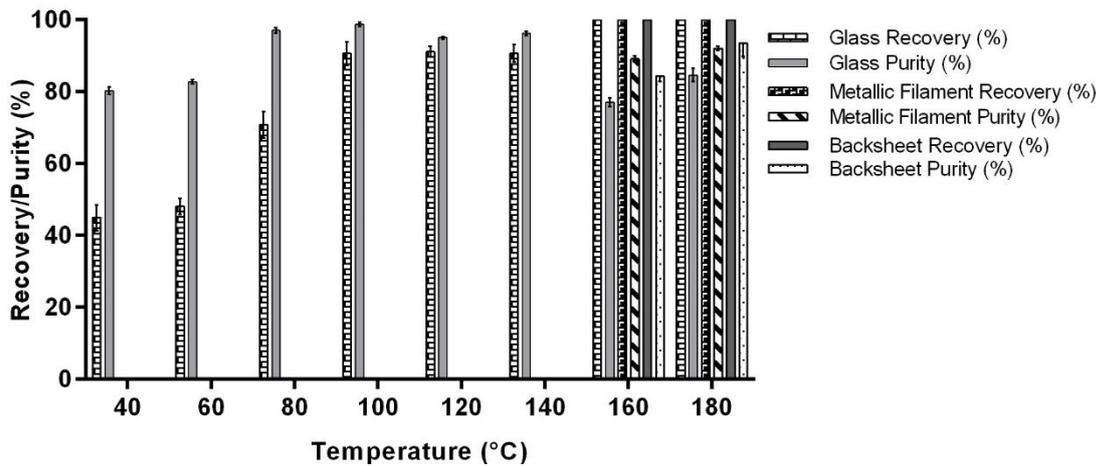
3.2.2 Delaminação usando CO_2 supercrítico

A presença do polímero EVA trouxe dificuldade para delaminar as camadas do módulo devido à sua capacidade adesiva, e por possuir moléculas apolares e polares (não solúveis em CO_2 supercrítico). Neste caso foi necessário adicionar um solvente miscível com o CO_2 para haver uma melhor interação. Para a efetiva dissolução do EVA, solventes apolares como o tolueno são indicados (ZHANG et al., 2018).

Após os testes preliminares no ScCO_2 , a delaminação só ocorreu com o tolueno. Isso pode ser devido à adição de tolueno, o qual aumentou o poder de solvatação do CO_2 . Tolueno foi o único cossolvente apolar testado, com melhores resultados. CO_2 produziu uma maior interação entre o tolueno e o módulo levando a uma maior capacidade do cossolvente romper as ligações químicas (LÓPES MESAS et al., 2005). A influência da variação da temperatura na delaminação das amostras

com ScCO₂ e tolueno pode ser visualizada na Figura 13. Os valores de percentuais de recuperação e pureza estão apresentados na Figura 13 (a). A relação entre o aumento da temperatura e o percentual de material aderido (Célula+EVA) que foi possível separar do vidro (2), do filamento metálico de Pb (4) e da folha de proteção (7) está apresentada na Figura 13 (b).

a)



b)

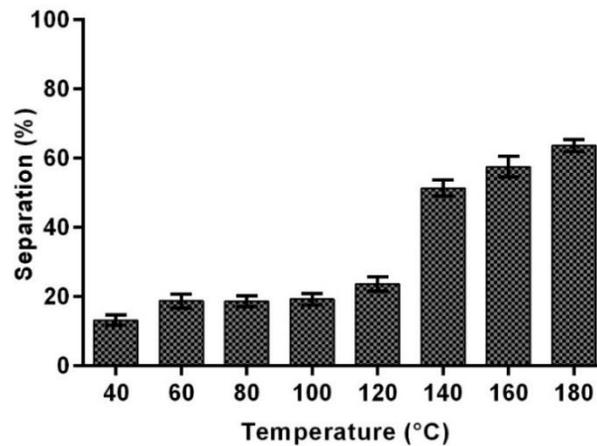


Figura 13. a) Influência da temperatura na delaminação do módulo fotovoltaico em ScCO₂ em 30 min e 75 bar. b) Separação do material aderido (Célula+EVA) das frações das camadas delaminadas do módulo fotovoltaico para diferentes temperaturas em 30 min e 75 bar.

A temperatura teve grande influência na separação das camadas do módulo fotovoltaico. Com a pressão fixa em 75 bar, as temperaturas de 40°C a 140°C, os componentes de filamento de Pb e de folha de proteção permaneceram aderidos entre si. Neste caso, apenas a fração de vidro foi liberada (Figura 13 (a)), tornando possível determinar a eficiência de recuperação e pureza da mesma. Nas temperaturas entre 40 °C e 140 °C, as purezas dos componentes de vidro variaram de 80,3±0,7% a 96,29±0,41% e as recuperações variaram de 44,95±2,55% a 90,7±1,7%.

Em 160 °C, observou-se a recuperação mássica total de algumas frações impuras do módulo fotovoltaico. Para o vidro, filamento de chumbo e folha de proteção, as recuperações foram de 100% para ambos, e as purezas de $77,1\pm 0,85\%$, $89,15\pm 0,63\%$ e $84,26\pm 1,04\%$, respectivamente. Em 180°C, para o componente de vidro, de filamento de chumbo e folha de proteção, as recuperações foram de 100% para todos, e as purezas de $84,61\pm 1,29\%$, $92,07\pm 0,37\%$ e $93,55\pm 2,65\%$, respectivamente, considerada a melhor condição.

Na Figura 13 (b) observa-se uma relação direta de quanto houve de separação do material aderido com a pureza dos componentes de vidro, filamento de cobre e folha de proteção (Figura 13 (a)). Na Figura 13 (a) entre 40°C e 140°C ocorreu liberação apenas da fração de vidro. A partir de 100 °C já foi possível recuperar $90,62\pm 2,35\%$ de vidro, com uma pureza de $98,81\pm 0,41\%$.

Em 180°C a recuperação de vidro, filamento de chumbo e folha de proteção foi de 100% com purezas de $84,61\pm 1,29\%$, $92,07\pm 0,37\%$ e $93,55\pm 2,65\%$, respectivamente. A separação do material aderido foi de $13,22\pm 1,02\%$ a $63,68\pm 1,21\%$, de 40°C a 180°C (Figura 13 (b)). Quanto maior a temperatura, maior a capacidade de separação do agregado, devido à maior dissolução do EVA e, conseqüentemente, maior a recuperação e pureza dos outros componentes como mostrado na Figura 13 (a).

No estudo apresentado por Chen et al. (2006), tem-se que quanto maior a temperatura, menor a viscosidade do polímero EVA, o que se atribui à degradação do EVA pela cisão da cadeia. Acima de 180°C, constataram que ocorre um aumento da viscosidade, o qual atribuem à reticulação do EVA.

Uma outra constatação é que quando o valor da pressão é próxima à pressão crítica e ocorre o aumento da temperatura, a difusividade do fluido se assemelha à do gás, possuindo alto poder de transferência de massa (SCHNEIDER, 1983). Conforme Cossey et al. (2019), hidrocarbonetos (“trapped”) podem ter aumentada a sua difusão ou serem extraídos com altas temperaturas. Esse aumento da temperatura traz uma diminuição da viscosidade para a maioria dos polímeros, que em conjunto com a tensão superficial e difusividade do gás, possuem alta penetração em poros (MOYLER, 1993). Isso pode ter tornado o processo eficiente em temperaturas maiores, apesar de que acima de 180°C, para especificamente o EVA, essa viscosidade aumenta, como mencionado anteriormente.

Calgaro et al. (2015) estudaram a extração supercrítica de polímeros de PCI com o uso de etanol como cossolvente. A extração dos polímeros de PCI ocorreu próximo a 170°C. No estudo, houve ganhos na extração dos polímeros com o aumento da temperatura, situação semelhante ao presente trabalho, que também obteve melhores resultados do polímero em maior temperatura.

Na Figura 14 está apresentada a influência do tempo de delaminação do módulo solar em ScCO₂ e tolueno.

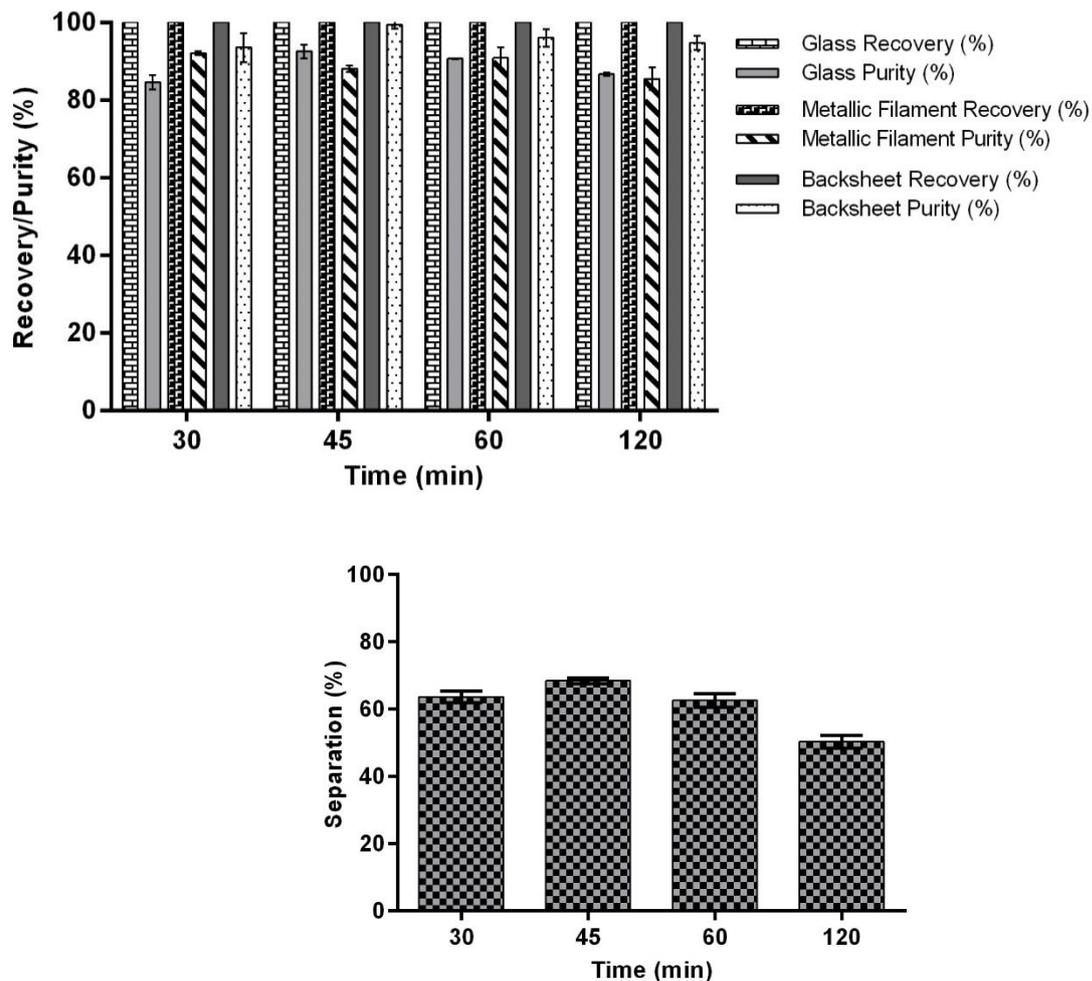


Figura 14. a) Influência do tempo na delaminação do módulo solar com ScCO₂ utilizando tolueno à 180°C com relação S/L: 1/12, 75 bar. b) Separação do material aderido (Célula+EVA) das frações das camadas delaminadas do módulo fotovoltaico para diferentes tempos.

Na Figura 14 (a), visualiza-se uma recuperação de 100% para o vidro, o filamento metálico e a folha de proteção em todos os tempos. A pureza para o vidro variou de 84,61±1,29% (30 min) a 92,53±1,25% (45 min), para o filamento de chumbo variou de 85,46±2,06% (120 min) a 92,07±0,37% (30 min) e para a folha de proteção variou de 93,55±2,65% (30 min) a 99,35±0,65% (45 min).

A Figura 14 (b) mostra a relação entre a separação do material aderido, com a pureza dos outros componentes (vidro, filamento de chumbo e folha de proteção). Em 30 min, uma recuperação de $63,68 \pm 1,21\%$ do componente aderido foi obtida e a pureza dos outros componentes foi no máximo $93,55\% \pm 2,65$ para a folha de proteção, como mostrado na Figura 14 (a). Já em 45 min, uma recuperação de $68,45 \pm 0,6\%$ de material aderido foi obtida, e a pureza dos outros componentes chegou a 100% para a folha de proteção, conforme Figura 14 (a). Em 60 min, a recuperação do material aderido foi de $62,65 \pm 1,41\%$ e a pureza dos outros componentes foi máxima em $96,01 \pm 1,56\%$ para a folha de proteção. Em 120 min, a recuperação do material aderido foi de $50,37 \pm 1,33\%$, chegando a uma pureza máxima de $94,77 \pm 1,27\%$ para a folha de proteção.

O tempo que apresentou maior valor de pureza para a maioria dos componentes foi de 45 min, sendo considerada a melhor condição. Conforme Chen et al. (2006), em tempos de até 45 minutos a $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, ocorre diminuição da viscosidade, atribuindo isso a degradação do EVA.

Na Figura 15 está apresentada a influência da relação sólido/líquido na delaminação do módulo solar com ScCO_2 e tolueno.

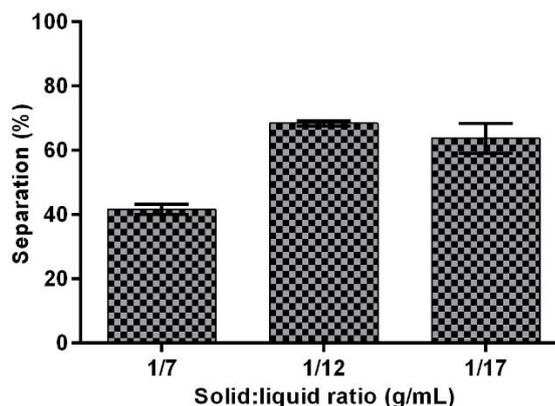
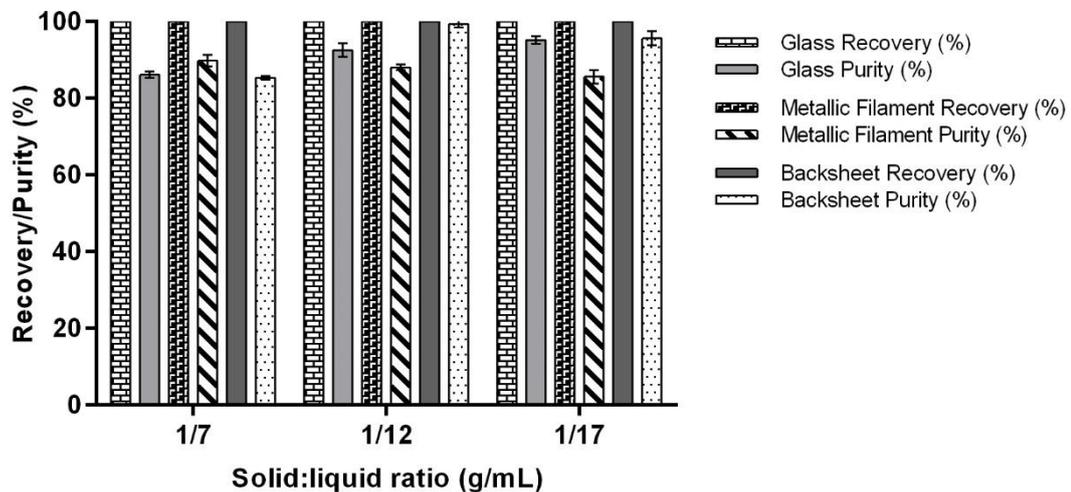


Figura 15. a) Influência da relação sólido/líquido na delaminação do módulo solar com ScCO₂ e tolueno a 180°C em 45 min. b) Separação do material aderido (Célula+EVA) das frações do módulo fotovoltaico para diferentes relações sólido:líquido (S:L).

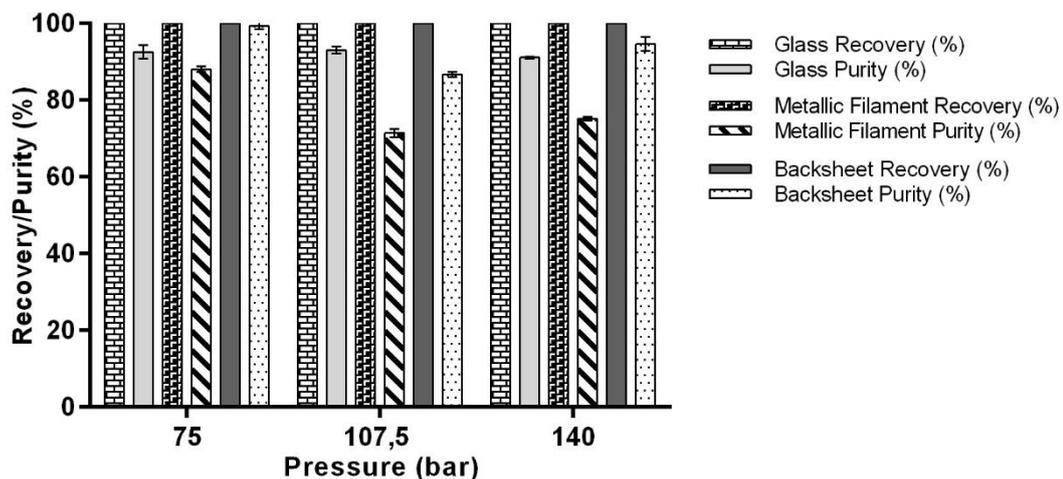
Na Figura 15 (a), a recuperação de todos os componentes atingiu um valor de 100% em todas as relações de S:L. Já em relação à pureza, para o vidro variou de 86,16±0,65% (S:L:1:7) a 95,17±0,65% (S:L:1:17), para o filamento de chumbo de 85,62±1,22% (S:L:1:17) a 89,78±1,06% (S/L:1:7) e para a folha de proteção variou de 85,36±0,33% (S:L:1:7) a 99,35±0,65 (S:L:1:12).

Na Figura 15 (b), mostra um paralelo entre a separação dos materiais aderidos e a pureza dos componentes de vidro, filamento de chumbo e folha de proteção. Na relação S:L, 1:7, 1:12 e 1:17, obteve-se uma separação dos materiais aderidos de 41,64±1,09%, 68,45±0,6% e 63,75±3,3%, respectivamente. Com a menor separação refletiu na menor pureza do vidro e da folha de proteção (Figura 15 (a)). Isso demonstra que quanto maior for a separação dos materiais aderidos, melhor será a pureza dos componentes, facilitando a reciclagem.

Apesar da relação S:L:1:17 apresentar uma pureza de vidro um pouco superior à proporção S:L:1:12 (92,53±1,24%), os valores encontrados nesta última condição são satisfatórios, aliado ao uso de menor volume de solvente. A proporção S/L:1:12 foi considerada a melhor condição para a delaminação.

Zhang et al. (2018) dissolveram o EVA de um módulo solar com 100 mL de tolueno após 24 h à temperatura ambiente. No presente estudo, houve uma economia de solvente utilizado (60 mL) na melhor condição.

Na Figura 16 está apresentada a influência da pressão na delaminação do módulo solar com ScCO₂ e tolueno.



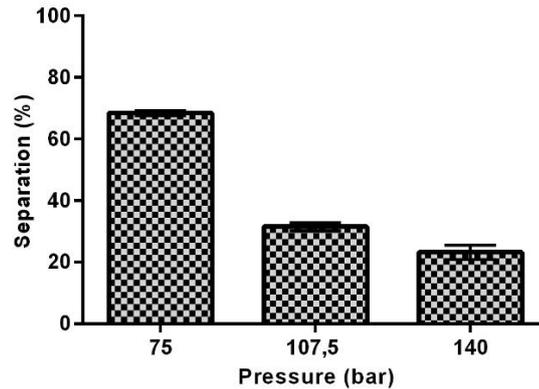


Figura 16. a) Influência da pressão na delaminação do módulo solar com ScCO₂ e tolueno a 180°C, 45 min, S:L:1:12. b) Separação do material aderido (Célula+EVA) das frações do módulo fotovoltaico para diferentes pressões.

Na Figura 16 (a), a recuperação de todos os componentes para todas as pressões foi de 100%, enquanto que a pureza para o vidro variou de 91,1±0,14% (140 bar) a 93,02±0,64% (107,5 bar), para o filamento de chumbo variou de 71,45±0,78 (107,5 bar) e 88,06±0,54% (75 bar) e para a folha de proteção variou de 86,68±0,49% (107,5 bar) a 99,35±0,65% (75 bar). Além disso, pode-se visualizar que a pureza de todos os componentes diminuiu nas pressões de 107,5 bar e 140 bar, quando comparada à pressão de 75 bar.

A piora no processo pode ter sido ocasionada pelo aumento da pressão, causando um aumento na densidade do CO₂ e menor transferência de massa. Conforme Cadogan (2015), com o aumento de pressão do sistema com CO₂ e tolueno, ocorreu uma diminuição da difusividade do CO₂ no tolueno. Isso pode estar relacionado com os dados encontrados, onde o aumento da pressão diminuiu a capacidade de delaminação do módulo fotovoltaico.

Na Figura 16 (b), a separação dos materiais aderidos variou de 23,26±1,62% (140 bar) a 68,45±0,6% (75 bar). Quanto menor a separação, menor a pureza dos componentes a 140 bar (Figura 16 (a)). Em 75 bar, houve uma maior pureza dos componentes devido à maior separação do material aderido, considerada a melhor condição de delaminação.

A melhor condição de extração de polímeros de PCI's também ocorreu a 75 bar, com Calgaro et al. (2017) utilizando ScCO₂ e etanol. A máxima extração de polímero (69%) ocorreu na menor pressão, similar ao encontrado no presente estudo (65%) em 75 bar.

Ao final do processo de delaminação do módulo fotovoltaico com ScCO_2 e tolueno, verificou-se que as condições de maior eficiência foram 180°C , 45 min, S:L:1:12 e 75 bar, onde uma recuperação de 100% foi obtida para as três frações. A perda de massa total da amostra foi de $13,31\% \pm 0,5\%$ atribuída à dissolução do EVA (CHEN et al., 2019). As purezas do vidro, filamento de chumbo e folha de proteção (Tedlar) foram de $92,53 \pm 1,25\%$, $88,06 \pm 0,54\%$ e $99,35 \pm 0,65\%$, respectivamente. A recuperação da célula solar com EVA aderido (Célula+EVA) foi de $68,45\% \pm 0,6\%$. Essa recuperação não foi maior devido ao restante do material ter permanecido agregado ao vidro, filamento e folha de proteção. O restante pode ser recuperado com o moinho de bolas planetário.

3.3 Separação mecânica do módulo fotovoltaico após a delaminação em pressão atmosférica e em CO_2 supercrítico

Os resultados da pureza do vidro, filamento metálico e folha de proteção obtidas após processamento em pressão atmosférica e moinho de bolas planetário foram de $93 \pm 0,32\%$, $91,5 \pm 0,84\%$, $93,2 \pm 0,91\%$ em 15 min para a primeira e 5 min para as duas últimas frações em 500 rpm, sendo a melhor condição. As recuperações foram de 99%, 99,5% e 99,5%.

Com a perda de $16,94 \pm 0,25\%$ do peso total após os testes à pressão atmosférica e recuperação de $50,48 \pm 0,17\%$ do material aderido, ainda $32,58 \pm 0,42\%$ desse material permaneceu aderido ao vidro, filamento metálico e folha de proteção. O moinho recuperou $80,62 \pm 0,22\%$ destes $32,58 \pm 0,42\%$, ou seja, $26,26 \pm 0,41\%$. Dessa forma, a eficácia final de recuperação da célula+EVA foi de $76,74 \pm 0,58\%$ após o uso em conjunto à pressão atmosférica e moinho.

Para o ScCO_2 , apenas o vidro e filamento metálico foram submetidos ao moinho pois a folha de proteção já apresentou pureza elevada. Na Figura 17 estão apresentados os resultados de recuperação e pureza após o moinho de bolas planetário.

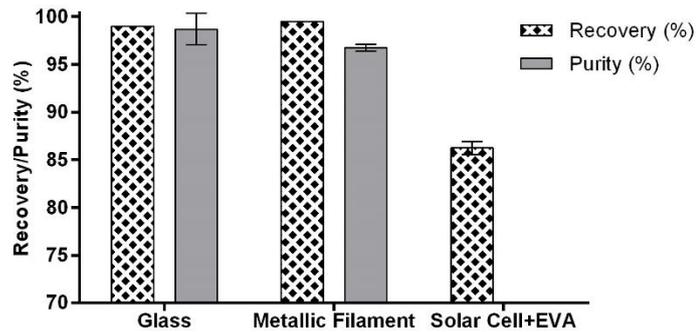


Figura 17. Recuperação/pureza do vidro e filamento metálico no moinho de bolas planetário em 15 min de processo a 500 rpm.

Com bolas de 3 mm, os materiais aderidos às frações foram removidos sem serem cominuídos, importante para não dificultar a separação dos materiais. A melhor condição ocorreu em 500 rpm e 15 minutos. Como observado na Figura 17, as purezas foram de $98,69 \pm 1,17\%$ para o vidro e de $96,75 \pm 0,12\%$ para o filamento de chumbo, com uma recuperação de 99% e 99,5%, respectivamente. Como após o ScCO_2 houve uma perda de $13,31 \pm 0,5\%$ do peso total e uma recuperação de $68,45 \pm 0,6\%$ do material aderido, ainda $18,24 \pm 0,24\%$, desse material permaneceu aderido às frações de vidro e filamento metálico. O moinho levou à uma recuperação de $94,95 \pm 0,63\%$ destes $18,24 \pm 0,24\%$, ou seja, $17,32 \pm 0,34\%$. A eficácia final de recuperação da célula+EVA foi de $85,77 \pm 0,94\%$ após o uso em conjunto do ScCO_2 e moinho.

O EVA presente pode ser pirolisado e obtido o Si com alta pureza. O moinho de bolas planetário possibilitou a separação do material aderido ao vidro e ao filamento metálico, melhorando suas purezas e possibilitando a reciclagem de metais raros e de alto valor como silício e prata.

Após o balanço global do processo com base em 1 tonelada de painel apresentado na Figura 18, é possível verificar que a ação conjunta do ScCO_2 com o moinho de bolas resultou em purezas superiores a 96% para o vidro, filamento metálico e folha de proteção. Além disso, houve uma recuperação superior a 85% para a célula solar+EVA, possibilitando a reciclagem de metais de alto valor agregado como o silício e a prata.

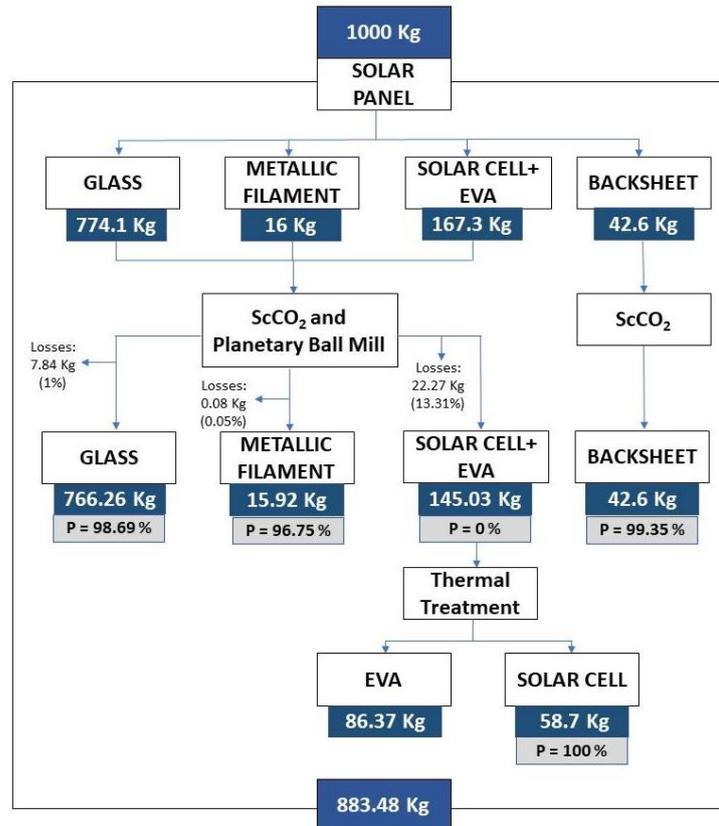


Figura 18. Balanço global de todo o processo.

Em relação ao EVA aderido à célula solar (Célula+EVA), é importante destacar que sua presença não traz limitações ao processo de reciclagem do silício metálico pois, como demonstrado anteriormente, no tratamento térmico o EVA é facilmente degradado em condições ideais de temperatura. Fiandra et al. (2019), ao analisar a degradação térmica do EVA em atmosfera oxidante, demonstrou pela análise elementar de carbono que houve uma remoção completa dos polímeros em forma de gás, sendo o vidro, silício e metais separados e recuperados, não havendo contaminação dos mesmos.

O tratamento térmico deve ser realizado ao final do processo supercrítico, apenas com o EVA e a célula solar. Isso é possível pois a folha de proteção foi previamente recuperada, evitando a geração de compostos tóxicos caso fosse colocada junto.

Para a recuperação do Si metálico da célula solar, pode-se utilizar a lixiviação ácida e pirometalurgia, como proposto por Yi et al. (2014). Os mesmos autores propõem a recuperação de Ag e Al com lixiviação. O EVA pode ser aproveitado na indústria química ou na recuperação de energia de incineração.

4 Conclusão

Os resultados obtidos nas etapas de caracterização demonstraram que os módulos fotovoltaicos são constituídos de $77,41 \pm 1,13$ wt.% de vidro, $1,6 \pm 0,89$ wt.% de filamento metálico, $6,77 \pm 0,09$ wt.% de célula solar e $14,06 \pm 0,46$ wt.% de polímeros. Além disso, foi possível identificar os metais mais importantes em cada fração, como o Pb no filamento metálico, o Si metálico e Ag na face frontal e Al na face posterior da célula solar.

Os resultados de pureza das frações obtidas à pressão atmosférica e moído de bolas planetário em tempos superiores a 215 min, foram de $93 \pm 0,32\%$ para o vidro, $91,5 \pm 0,84\%$ para o filamento de chumbo e $93,2 \pm 0,91\%$ para a folha de proteção. A recuperação de Célula+EVA foi de $76,74 \pm 0,58\%$. Os testes após 60 min no ScCO₂ com tolueno e no moído de bolas planetário, resultou em purezas do vidro, filamento de Pb e folha de proteção $98,69 \pm 1,17\%$, $96,75 \pm 0,12\%$, $99,35 \pm 0,25\%$, respectivamente. A recuperação de Célula+EVA foi de $85,77 \pm 0,94\%$. A recuperação das três frações foi próxima a 100% em ambos os processos.

O ScCO₂ apresentou vantagens em relação ao volume de solvente e ao tempo. Após 60 min no ScCO₂ e no moído de bolas planetário, a recuperação foi próxima a 100% para as frações de vidro, filamento metálico e folha de proteção. A recuperação da célula solar e EVA superior a 85% é satisfatória e possibilita a recuperação do silício metálico e prata, metais de alto valor para o mercado. Além disso, esse reaproveitamento reduz a extração de matéria-prima, trazendo benefícios econômicos e ambientais.

5 Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e Secretaria do Desenvolvimento Econômico, Ciência e Tecnologia do Estado do Rio Grande do Sul (SDECT) pelo suporte financeiro.

6 Referências

- ALI, F.; HOSSAIN, F. Influence of Front and Back Contacts on Photovoltaic Performances of p-n Homojunction Si Solar Cell: Considering an Electron-Blocking Layer. **International Journal of Photoenergy**, Article ID 7415851, p. 6, 2017.
- ALI, L.; KHAN, S.; JAFRI, M. Z. M. Structural and optical properties of ITO/TiO₂ anti-reflective films for solar cell applications. **Nanoscale Research Letters**, v. 9, n. 1, p. 175, 2014.
- ARGENTA, A. B.; REIS, C. M.; MELLO, G. P.; DOTTO, G. L.; TANABE, E. H.; BERTUOL, D. A. Supercritical CO₂ extraction of indium present in liquid crystal displays from discarded cell phones using organic acids. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 120, p. 95-101, 2017.
- BABUSHOK, V. I.; DEGLMANN, P.; KRAMER, R.; LINTERIS, G. T. Influence of Antimony-Halogen Additives on Flame Propagation. **Combustion Science and Technology**, v.189, n. 2, p. 290-311, 2017.
- BANNACH, G. PERPÉTUO, G. L.; CAVALHEIRO, E. T. G.; CAVALHEIRO, C. C.; ROCHA, R. R. Effects of the thermal history on thermal properties of polymers: an experiment for thermal analysis education. **Química Nova**, v. 34, n.10, 2011.
- BERTUOL, D. A.; MACHADO, C. M.; SILVA, M. L.; CALGARO, C. O.; DOTTO, G. L.; TANABE, E. H. Recovery of cobalt from spent lithium-ion batteries using supercritical carbon dioxide extraction. **Waste Management**, v. 51, p. 245-251, 2016.
- BIMESTRE, B. H.; SARON, C. Chain extension of poly (ethylene terephthalate) by reactive extrusion with secondary stabilizer. **Materials Research**, v.15, n. 3, 2012.
- CADOGAN, S. P., 2015. **Diffusion of CO₂ in Fluids Relevant to Carbon Capture, Utilisation and Storage**. PhD thesis, Imperial College London.
- CALGARO, C. O.; SCHLEMMER, D. F.; DA SILVA, D. C. C. R.; MAZIERO, E. V.; TANABE, E. H.; BERTUOL, D. A. Fast copper extraction from printed circuit boards using supercritical carbon dioxide. **Waste Management**, v. 45, p. 289-297, 2015.
- CALGARO, C. O.; SCHLEMMER, D. F.; BASSACO, M. M.; DOTTO, G. L.; TANABE, E. H.; BERTUOL, D. A. Supercritical extraction of polymers from printed circuit boards using CO₂ and ethanol. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 22, p. 307-316, 2017.
- CHEN, Z.; FANG, P.; WANG, H.; ZHANG, S.; WANG, S. Property of ethylene vinyl acetate copolymer in melting processing. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 101, p. 2022-2026, 2006.
- CHEN, W. S.; CHEN, Y. J.; CHEN, Y. A. **The application of organic solvents and thermal process for eliminating EVA resin layer from waste photovoltaic modules**. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2019.
- COSSEY, H. L.; GUIGARD, S. E.; UNDERWOOD, E.; STIVER, W. H.; MCMILLAN, J.; BHATTACHARYA, S. Supercritical fluid extraction of bitumen using chemically

modified carbon dioxide. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 154, p. 104599, 2019.

D'ALESSIO, A.; TURCHI, F.; NARDUCCI, P.; VERGAMINI, P.; CIARDELLI, F.; CATANORCHI, S. Fluorinated polymers as stone-protective materials: an FTIR study on intermolecular interactions. **Polymer International**, v. 53, n. 10, p. 1567–1571, 2004.

DENG, R.; CHANG, N. L.; OUYANG, Z.; CHONG, C. M. A techno-economic review of silicon photovoltaic module recycling. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.109, p. 532-550, 2019.

DONELLI, I.; TADDEI, P.; SMET, P. F.; POELMAN, D.; NIERSTRASZ, V. A.; FREDDI, G. Enzymatic surface modification and functionalization of PET: A water contact angle, FTIR, and fluorescence spectroscopy study. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 103, n. 5, p. 845–856, 2009.

EBNESAJJAD, S.; SNOW, L. G. **Poly (Vinyl Fluoride)**. In: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4 ed., v. 11, p. 683-694. 1994.

FARREL, C.; OSMAN, A. I.; ZHANG, X.; MURPHY, A.; DOHERTY, R.; MORGAN, K.; ROONEY, D. W.; HARRISON, J.; COULTER, R.; SHEN, D. Assessment of the energy recovery potential of waste Photovoltaic (PV) modules. **Nature**, v. 9, n. 5267, 2019.

FERRADA, P.; PORTILLO, C.; CABREA, E.; KOPECEK, R.; PONCEBUSTOS, M.; KOGAN, M. J.; CAMPO, V. D.; FUENTEALBA, E. Selective chemical etching for studying the front side contact in thick film screen printed crystalline p-type silicon solar cells. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v. 60, n. 2, 2015.

FIANDRA, V.; SANNINO, L.; ANDREOZZI, C.; CORCELLI, F.; GRADITI, G. Silicon photovoltaic modules at end-of-life: Removal of polymeric layers and separation of materials. **Waste Management**, v. 87, p. 97-107, 2019.

FITZPATRICK, D. E.; MUTTON, R. J.; LEY, S. V. In-line separation of multicomponent reaction mixtures using a new semi-continuous supercritical fluid chromatography system. **Reaction Chemistry & Engineering**, v. 3, p. 799-806, 2018.

GUIDELI, E. J.; RAMOS, A. P.; ZANIQUELLI, M. E. D.; BAFFA, O. Green synthesis of colloidal silver nanoparticles using natural rubber latex extracted from *Hevea brasiliensis*. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 82, n. 1, p. 140-145, 2011.

IRENA - International Renewable Energy Agency. **End-of-Life Management: Solar Photovoltaic Panels**. 2016. Disponível em: <http://www.irena.org/DocumentDownloads/Publications/IRENA_IEAPVPS_End-of-Life_Solar_PV_Panels_2016.pdf> Acesso em: 20 de outubro de 2019.

JESS, A.; WASSERSCHIED, G. **Chemical Technology: From Principles to Products**. Weinheim: Wiley VCH, 2020.

JUNIOR, M. A. M.; LEITE, A. V.; DRAGANO, N. R. V. Supercritical Fluid Extraction and Stabilization of Phenolic Compounds From Natural Sources – Review

(Supercritical Extraction and Stabilization of Phenolic Compounds). **The Open Chemical Engineering Journal**, v. 4, p. 51-60, 2010.

KANG, S.; YOO, S.; LEE, J.; BOO, B.; RYU, H. Experimental investigations for recycling of silicon and glass from waste photovoltaic modules. **Renewable Energy**, v. 47, p.152-159, 2012.

KIM, Y.; LEE, J. Dissolution of ethylene vinyl acetate in crystalline silicon PV modules using ultrasonic irradiation and organic solvent. **Solar Energy Materials and Solar Panels**, v. 98, p. 317–322, 2012.

KNAUSZ, M.; PRESKI, G.; EDER, G. C.; VORONKO, Y.; DUSCHER, B.; KOCH, T.; PINTER, G.; BERGER, K. A. Degradation of photovoltaic backsheets: Comparison of the aging induced changes on module and component level. **Journal of Applied Polymers Science**, v. 132, n. 34, p. 42093, 2015.

LIN, K. L.; HWANG, C. L.; TZEN, C. L. Effects of sintering temperature on the characteristics of solar panel waste glass in the production of ceramic tiles. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 17, n. 1, p.194-200, 2015.

LÓPES MESAS, M.; CHRISTOE, J.; CARRILO, F.; CRESPI, M. Supercritical fluid extraction with cosolvents of wool wax from wool scour wastes. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 35, p. 235–239, 2005.

MOYLER, D. A. Extraction of Essential Oils with Carbon Dioxide. **Flavour and Fragrance Journal**, v. 8, p.235-247, 1993.

MUKHOPADHYAY, M. **Natural Extracts Using Supercritical Carbon Dioxide**. Flórida: CRC Press, 2000.

ORTIZ, F. J. G.; KRUSE, A. The use of process simulation in supercritical fluids applications. **Reaction Chemistry & Engineering**, v. 5, p. 424-451, 2020.

OSAYEMWENRE, G. O.; MEYER, E. Thermal decomposition of eva composite encapsulant of single junction amorphous silicon photovoltaic (pv) module. **Journal of Ovonic Research**, v. 10, n.6, p. 221-229, 2014.

OSAYEMWENRE, G. O.; MEYER, E. L.. Sem analysis as a diagnostic tool for photovoltaic cell degradation. **Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures**, v. 10, n. 2, p. 479–487, 2013.

OWOEYE, S. S.; SANYA, O. T.; AKINRULI, I. J.; OLADIPO, T. G. Experimental investigation on microstructure characteristics and mechanical behavior of a developed bi-treated soda-lime glass. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 58, n. 1, p. 23-27, 2019.

POPOVICH, V.; JANSEEN, M.; MARIS, M. V.; BENNETT, I. J. Understanding the Properties of Silicon Solar Cells Aluminium Contact Layers and Its Effect on Mechanical Stability. **Materials Sciences and Applications**, v. 4, n. 2, p. 118-127, 2013.

RADZIEMSKA, E.; OSTROWSKI, P.; SERAMAK, T. Chemical treatment of crystalline silicon solar cells as a main stage of pv modules recycling. **Ecological Chemistry and Engineering**, v.16, n. 3, 2009.

REISDÖRFER, G.; BERTUOL, D. A.; TANABE, E. H. Extraction of neodymium from hard disk drives using supercritical CO₂ with organic acids solutions acting as cosolvents. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 35, p. 277-287, 2019.

SCHNEIDER, G. M. Physicochemical aspects of fluid extraction. **Fluid Phase Equilibria**, v.10, n. 2–3, p. 141-157, 1983.

SILVEIRA, A. V. M.; FUCHS, M. S.; PINHEIRO, D. K.; TANABE, E. H.; BERTUOL, D. A. Recovery of indium from LCD screens of discarded cell phones. **Waste Management**, v. 45, p. 334-342, 2015.

STRAUMANIS, M. E.; BORGEAUD, P.; JAMES, W. J. Perfection of the Lattice of Dislocation Free Silicon, Studied by the Lattice Constant and Density Method. **Journal of Applied Physics**, v. 32, n. 7, p. 33–36, 2002.

VERLEYE, G. A.; ROEGES, N. O.; MOOR, M. O. **Easy identification of plastics and rubbers**. Rapra Technology Limited, Shropshire, 2001.

VERMA, H. R.; SINGH, K. K.; MANKHAND, T. R. Comparative study of printed circuit board recycling by cracking of internal layers using organic solvents-dimethylformamide and dimethylacetamide. **Journal of Cleaner Production**, v. 142, p. 1721-1727, 2017a.

VERMA, H. R.; SINGH, K. K.; MANKHAND, T. R. Delamination mechanism study of large size waste printed circuit boards by using dimethylacetamide. **Waste Management**, v. 65, p. 139-146, 2017b.

XU, Y.; MUSUMECI, V.; AYMONTIER, C. Chemistry in Supercritical Fluids for the Synthesis of Metal Nanomaterials. **Reaction Chemistry & Engineering**, v. 4, p. 2030-2054, 2019.

WU, Z.; LYU, S.; PENG, Q.; HAN, H.; ZHU, D. Thermomechanical Stress Distribution Analysis of Junction Box on Silicon Photovoltaic Modules Based on Finite Element Analysis. **IEEE Journal of Photovoltaics**, p. 1–5, v. 9, n. 6, 2019.

YI, Y. K.; KIM, H. S.; TRAM, T.; HONG, S. K.; KIM, M. J. Recovering valuable metals from recycled photovoltaic modules. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 64, n. 7, p. 797–807, 2014.

ZHANG, X.; TEH, Z.; PATTERSON, R.; BILBAO, J.; **Assessment of different chemical compounds for EVA delamination**. Solar Research Conference. Sydney. Austrália. 2018

5 CONCLUSÃO

Com a determinação mássica e caracterização dos módulos fotovoltaicos, foi possível visualizar a presença de materiais com alto valor agregado em sua constituição. A célula solar representa cerca de 7% do módulo, estando o silício metálico presente nesta. Além do silício foi possível identificar a presença de prata, cobre e alumínio. Isso faz com que seja importante encontrar uma tecnologia de reciclagem que viabilize a recuperação destes.

Através deste trabalho, pode-se concluir que a melhor alternativa para delaminação de painéis fotovoltaicos é em um sistema de CO₂ supercrítico quando comparado à pressão atmosférica. Isso porque a delaminação do módulo solar em pressão atmosférica com o tolueno possibilitou a separação dos componentes com material aderido, porém o tempo necessário para isso é muito alto, não sendo interessante utilizar.

Na delaminação em CO₂ e tolueno em 45 min a 180°C, S:L: 1:12 e pressão de 75 bar com o uso de moinho de bolas planetário por 15 minutos, a recuperação foi de 100% e as purezas do vidro, filamento metálico e folha de proteção foram superiores a 96%. Além disso, o processo permite a recuperação do silício presente na célula solar. A remoção sem destruição da folha de proteção ao final do processo supercrítico, traz um ganho ambiental pela não emissão de gases de efeito estufa que seriam gerados em tratamentos térmicos. Dessa forma a aplicação do CO₂ supercrítico na delaminação de módulos fotovoltaicos se apresentou como uma boa alternativa na sua reciclagem.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Diminuir o tempo de delaminação no CO₂ supercrítico para visualizar se há eficiência na separação das frações;
- Analisar o efeito do uso de ácidos orgânicos na delaminação dos módulos fotovoltaicos;
- Remover previamente o vidro dos módulos e realizar os testes com o material restante;
- Realizar lixiviação nos materiais obtidos para extração de metais como cobre, prata e silício.
- Realizar a análise de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas do solvente residual após os testes de delaminação.

7 REFERÊNCIAS

ABDI - AGÊNCIA BRASILEIRA DE DESENVOLVIMENTO INDUSTRIAL. **Logística reversa de equipamentos eletrônicos: análise de viabilidade técnica e Econômica**. 179 p. Brasília, 2013.

ABSOLAR, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENERGIA SOLAR FOTOVOLTAICA. **Infográfico Absolar**. Disponível em: <<http://www.absolar.org.br/infografico-absolar.html>> Acesso em: 12 de julho de 2019.

ARGENTA et al. Supercritical CO₂ extraction of indium present in liquid crystal displays from discarded cell phones using organic acids. **Journal of Supercritical Fluids**. v. 120, p. 95-101, 2017.

BAKER, R. W. **Membrane Technology and Applications**. 2 ed. West Sussex: John Wiley & Sons, 2004.

BALDÉ et al. **The Global E-waste Monitor – 2017**, United Nations University (UNU), International Telecommunication Union (ITU) & International Solid Waste Association (ISWA), Bonn/Geneva/Vienna.

BioIS – BIO INTELLIGENCE SERVICE. **Study on photovoltaic panels supplementing the impact assessment for a recast of the weee directive**. European Commission DG ENV. 86 p., 2011.

BIONDO, L. D. **Influência da temperatura e da pressão sobre a permeação de gases (CO₂/CH₄) através de membranas poliméricas assimétricas de PVDF e PSF**. 2014. 90 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos e Tecnologias) - Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, RS, 2014.

BRAGA, M. E. M. **Obtenção de compostos bioativos de Curcuma longa L. e Lippia alba M. por tecnologia supercrítica: rendimento global, cinética de extração, composição química e aproveitamento do resíduo amiláceo**. 2005. 200 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2005.

BRASIL. **Política Nacional de Resíduos Sólidos**. Lei 12.305 de 2 de agosto de 2010. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm>. Acesso em: 24 de agosto de 2019.

BRAY, C. I.; TAN, B.; WOOD, C. D., COOPER, A. I. High-throughput solubility measurements of polymer libraries in supercritical carbon dioxide. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, p. 456–459, 2005.

BRUNNER, G. Supercritical fluids: technology and application to food processing. **Journal of Food Engineering**. v. 67, n. 1–2, p. 21-33, 2005.

CALGARO, C. O. et al. Supercritical extraction of polymers from printed circuit boards using CO₂ and ethanol. **Journal of CO₂ Utilization**. v. 22, p. 307-316, 2017.

CALGARO, C. O. et al. Fast copper extraction from printed circuit boards using supercritical carbon dioxide. **Waste Management**, v. 45, p. 289-297, 2015.

CANESTRARO, D. C., **Dispositivos fotovoltaicos orgânicos: estudo de camadas ativas e eletrodos**. 2010. 193 p. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2010.

CARPANEZ, J. **Dez mandamentos reduzem lixo eletrônico**. Disponível em: <<http://g1.globo.com/Noticias/Tecnologia/0,,MUL87082-6174,00-DEZ+MANDAMENTOS+REDUZEM+LIXO+ELETRONICO.html>> Acesso em 24 de julho de 2019.

CGEE. **Estudo Prospectivo em Energia Fotovoltaica**, 2008. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2009. (Nota Técnica)

CRM ALLIANCE (CRITICAL RAW MATERIALS). **Silicon Metal**. Disponível em: <<http://criticalrawmaterials.org/silicon-metal/>>. Acesso em 03 de setembro de 2019.

COSSEY et al. Supercritical fluid extraction of bitumen using chemically modified carbon dioxide. **The Journal of Supercritical Fluids**. v; 154, p. 104599, 2019.

DARTORA et al. **Efeito das Condições de Ensaios Reológicos na Degradação do Eva**. Conference: 20^o CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, At Joinvile, SC, Brasil. 2012.

DEHOFF, R. **Thermodynamics in Materials Science**. 2 ed. Boca Raton: CRC Press, 2006.

DEL VALLE, J. M.; AGUILERA, J. M. Extracción con CO₂ a alta presión: fundamentos y aplicaciones en la industria de alimentos (review). **Food Science and Technology International**, v. 5, n. 1, p. 1-24, 1999.

DENG, R.; CHANG, N. L.; OUYANG, Z.; CHEE, M. C. A techno-economic review of silicon photovoltaic module recycling. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 109, n. i, p. 532–550, 2019.

DOI et al. Experimental study on PV module recycling with organic solvent method. **Solar Energy Materials and Solar Cells**. v. 67, n.1–4, p. 397-403, 2001.

DONG, A., ZHANG, L., DAMOAH, N. W. L. Beneficial and Technological Analysis for the Recycling of Solar Grade Silicon Wastes. **JOM**, v. 63, n. 1, p. 23-27, 2011.

EGERER, K. et al. Recycling of Printed Circuit Boards Employing Supercritical Carbon Dioxide. **Materials Science Forum**. v. 959, p. 100-106, 2019.

EUROPEAN COMMISSION: **Environment-Waste Electrical and Electronic Equipment.** Disponível em: <http://ec.europa.eu/environment/waste/weee/index_en.htm>. Acesso em 25 jan. 2020.

FALCÃO, P. W. C. **Produção de biodiesel em meio supercrítico**. 2011. 315 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2011.

FIANDRA, V.; SANNINO, L.; ANDREOZZI, C.; CORCELLI, F.; GRADITI, G. Silicon photovoltaic modules at end-of-life: Removal of polymeric layers and separation of materials. **Waste Management**, v. 87, p. 97-107, 2019.

FRANÇA, L. F. **Estudo do aproveitamento dos carotenos das fibras resultantes da prensagem na indústria de óleo de palma, pela extração com CO₂ supercrítico**. 1999. 163 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP, 1999.

FRISSEON et al. **Recent improvements in industrial pv module recycling**. 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Glasgow, UK, 2000.

FIRESTONE, J. A.; GOSPE JR., S. A. **Organic Solvents**. In: DOBBS, M. R. (Ed.). *Clinical Neurotoxicology. Syndromes, Substances, Environments*. Philadelphia: Saunders, 2009, p. 401-414.

GTES – Grupo de Trabalho de Energia Solar. **Manual de Engenharia para Sistemas Fotovoltaicos**. Rio de Janeiro: Cepel/Cresesb, 2014.

GHIZONI, J. P. **Sistemas fotovoltaicos: estudo sobre reciclagem e logística reversa para o Brasil**. 2016. 77 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2016.

GROSSMAN, E. **High Tech Trash: Digital Devices, Hidden Toxics, and Human Health**. Washington, DC: Island Press, 2006.

GUPTA, R.; MISHRA, A. K.; PATHAK, A. K. **Supercritical Fluid technology a boon for pharmaceutical Particle Manufacturing**. *Science & Technology For Human*

Development, Department of Applied Chemistry, UIT BU & Indian Science Congress Association, Bhopal Chapter. 2014.

HASAN, O.; ARIF, A. F. M. Performance and life prediction model for photovoltaic modules: Effect of encapsulant constitutive behavior. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 122, p. 75–87, 2014.

ILDEFONSO, J. S. **Análise da viabilidade técnica da utilização do copolímero etileno acetato de vinila (EVA) descartado pela indústria calçadista em misturas asfálticas (Processo seco)**. 2007, 335 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2007.

IRENA - INTERNATIONAL RENEWABLE ENERGY AGENCY. **End-of-Life Management: Solar Photovoltaic Panels**. 2016. Disponível em: <http://www.irena.org/DocumentDownloads/Publications/IRENA_IEAPVPS_End-of-Life_Solar_PV_Panels_2016.pdf> Acesso em: 20 de outubro de 2019.

KAYA, M. Recovery of metals and nonmetals from electronic waste by physical and chemical recycling processes. **Waste Management**, v. 57, p. 64-90, 2016.

KANG et al. Experimental investigations for recycling of silicon and glass from waste photovoltaic modules. **Renewable Energy**, v. 47, p. 152-159, 2012.

KAZA, S. et al. **What a Waste 2.0: A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050**. Urban Development. Washington, DC: World Bank. 2018. Disponível em: <<https://openknowledge.worldbank.org/handle/10986/30317>> Acesso em: 23 de julho de 2019.

KLUGMANN-RADZIEMSKA, E.; OSTROWSKI, P. Chemical treatment of crystalline silicon solar cells as a method of recovering pure silicon from photovoltaic modules. **Renewable Energy**. v. 35, p. 1751–1759, 2010.

KRISTJANSDOTTIR et al. Embodied greenhouse gas emissions from PV systems in Norwegian residential Zero Emission Pilot Buildings. **Solar Energy**, v. 133, p. 155-171, 2016.

KUNRATH, J. L.; VEIT, H. M. Resíduos eletroeletrônicos: materiais reaproveitados dentro da cadeia de processamento. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 10, n. 2, p. 68–72, 2015.

LATUNUSSA, C. E. L. et al. Life Cycle Assessment of an innovative recycling process for crystalline silicon photovoltaic panels. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 156, p. 101-111, 2016.

LAURENT, A. et al. Separation operations and equipment. In **High pressure process**

technology: Fundamentals and Applications. (Eds. A. Bertucco and G. Vetter), v. 9, Industrial Chemistry Library, Elsevier, Amsterdam, 2001.

LEE, H. S.; CHO, J. Y.; HEO, J. Development of Copper and Copper Oxide Removal Technology Using Supercritical CO₂ and Hexane for Silicon Solar Cell Recycling. **Current Photovoltaic Research**, v. 7, n.1, p. 21-27, 2019

LIU, H. M. et al. Recovery of indium from etching wastewater using supercritical carbon dioxide extraction. **Journal of Hazardous Materials**. v. 172, p. 744-748, 2009.

LUDKE, M. C. **A Rota Metalúrgica do Silício: Da Extração do Quartzo à Obtenção do Silício de Grau Fotovoltaico**. 2018. 77 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Energia) – Universidade Federal de Santa Catarina, Araranguá, SC, 2018.

MANJARE, S. D.; DHINGRA, K. Supercritical fluids in separation and purification: A review. **Materials Science for Energy Technologies**. v. 2, n. 3, p. 463-484, 2019.

MARY, J. S; MEENAMBAL, T. Inventorisation of E-Waste and Developing a Policy – Bulk Consumer Perspective. **Procedia Environmental Sciences**, v. 35, p. 643-655, 2016.

MAUL, A. A. **Extração de insumos farmacêuticos por fluido supercrítico**. 1998, 155 p. Dissertação (Mestrado em Fármaco e Medicamentos) - Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 1998.

MATSUMOTO, Y.; OSHIMA, Y. Au and Cu recovery from printed boards by decomposition of epoxy resin in supercritical water. **The Journal of Supercritical Fluids**.v. 95, p. 462-467, 2014.

MCHUGH, M. A.; KRUKONIS, V. J.. **Supercritical Fluid Extraction Principles and Practice**. 2 ed., 1994.

MCKEEN, L. W. **The effect of long term thermal exposure on plastics and elastomers**. Norwich: William Andrew, 2014.

MCKEEN, L. W. **The Effect of Sterilization on Plastics and Elastomers**. 3. ed. Norwich: William Andrew, 2012.

MME – MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Energia Solar no Brasil e no Mundo**. 2018. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/documents/36208/434434/2.3+-+Cap%C3%ADtulo+1++An%C3%A1lise+Energ%C3%A9tica+e+Dados+Agregados+%28PDF%29.pdf/025f4089-63b0-5fba-9b71-9d380dc9b342?version=1.0>> Acesso em 26 de julho de 2019.

MONNIGHOFF, X. et al. Supercritical carbon dioxide extraction of electrolyte from spent lithium ion batteries and its characterization by gas chromatography with chemical ionization. **Journal of Power Sources**, v. 352, p. 56-63, 2017.

NICOLETTI, J. **Matérias-primas encontradas no lixo eletrônico**. Disponível em: <<https://www.dw.com/pt-br/mat%C3%A9rias-primas-encontradas-no-lixo-eletr%C3%B4nico/a-16931631>> Acesso em: 22 de abril de 2020.

ONWUDILI, J. A. ; WILLIAMS, P. T. Degradation of brominated flame-retarded plastics (Br-ABS and Br-HIPS) in supercritical water. **The Journal of Supercritical Fluids**. v. 49, n. 3, p. 356-368, 2009.

PEDERSSETTI, M. M. **Análise dos efeitos da temperatura e pressão na extração supercrítica do óleo essencial de canola com dióxido de carbono supercrítico e n- propano pressurizado**. 2008. 90 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Londrina, PR, 2008.

PEIXOTO, E. M. A. Silício. **Química Nova na Escola**, v. 14, 2001. Disponível em: <<http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc14/v14a12.pdf>> Acesso em 03 de setembro de 2019.

PEREIRA, C. G.; MEIRELES, M. A. A. Supercritical Fluid Extraction of Bioactive Compounds: Fundamentals, Applications and Economic Perspectives. **Food and Bioprocess Technology**, v. 3, n. 3, p. 340–372, 2010.

PERKINS, D. N.; DRISSE, M. N. B.; NXELE, T.; SKY, P. D. E-Waste: A Global Hazard. **Annals of Global Health**, v. 80, n. 4, p. 286-295, 2014.

POOLE, C. F.; COOKE, M.; WILSON, I. D. **Encyclopedia of Separation Science**. Ten-Volume Set. Massachusetts: Academic Press, 2000.

RAD, H. B.; SABET, J. K.; VARAMINIAN, F. Study of solubility in supercritical fluids: thermodynamic concepts and measurement methods - a review. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 36, n. 4, p.1367-1392, 2020.

RADZIEMSKA, E.; OSTROWSKI, P.; CENIAN, A.; SAWCZAK, M. Chemical, thermal and laser processes in recycling of photovoltaic silicon solar cells and modules. **Ecological Chemistry and Engineering S**, v. 17, n. 3, p. 385-391, 2010.

RAVEENDRAN, P.; IKUSHIMA, Y.; WALLEN, S. L. Polar Attributes of Supercritical Carbon Dioxide. **Accounts of Chemical Research**, v. 38, n. 6, p. 478-485, 2005.

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. **The Properties of Gases and Liquids**. 4. ed. New York: McGraw Hill Book Company, 1987.

REIS, P. R. **Gestão dos Resíduos Eletroeletrônicos no Município de Santa Maria-RS: Proposta de Política Pública**. 2013. 85 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, RS, 2013.

RIMAURO, J. et al. Thermal treatment of waste photovoltaic module for recovery and recycling: experimental assessment of the presence of metals in the gas emissions and in the ashes. **Renewable Energy**, v. 81, p. 103-112, 2015.

ROCHA, R. P. **Extração de compostos voláteis de carvões minerais utilizando-se fluidos supercríticos**. 1995. 189 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 1995.

ROSA et al. **Supercritical and pressurized fluid extraction applied to the food industry**. In: Meireles, A. A. M. (Ed.). *Extracting Bioactive Compounds for Food Products: Theory and Applications*. Boca Raton: CRC Press, p. 269-401, 2009.

RUBERTI, M.; MASSARI, S. Are the World-Leading Primary Silver Mines Exhausting? **Sustainability**. v. 10, n. 8, p. 2619, 2018.

SANYAL, S. et al. Understanding and optimizing delamination/recycling of printed circuit boards using a supercritical carbon dioxide process. **Journal of Cleaner Production**, v. 41, p. 174-178, 2013.

SUN, Y.-P. **Materials Science and Engineering**. New York: Marcel Dekker, Inc., 2002.

TAMMARO, M. et al. Thermal treatment of waste photovoltaic module for recovery and recycling: Experimental assessment of the presence of metals in the gas emissions and in the ashes. **Renewable Energy**, v. 81, p. 103-112, 2015.

TAO, J.; YU, S. Review on feasible recycling pathways and technologies of solar photovoltaic modules. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, p. 108-124, 2015.

WANG, H. et al. Extraction of flame retardants from electronic printed circuit board by supercritical carbon dioxide. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 29, n. 3, p. 251-256, 2004.

WANG, T. Y.; HSIAO, J. C.; DU, C. H. **Recycling of materials from silicon base solar cell module**, in: *Proceedings of the 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, Austin, Texas, p. 3–8, 2012.

WORLD ECONOMIC FORUM. **The Global Competitiveness Report 2014–2015: Full Data Edition**. Geneva: World Economic Forum, 2014.

YU, J. Removal of organophosphate pesticides from wastewater by supercritical carbon dioxide extraction. **Water Research**, v. 36, n. 4, p. 1095-101, 2002.

YUAN, Y. **An environmentally benign supercritical fluid process for printed wiring board recycling**. Thesis. Graduate Faculty of Texas Tech University in Partial Fulfillment of the Requirements, Master of Science in Industrial Engineering, 2004.

ZHANG, X. et al. **Assessment of different chemical compounds for EVA delamination**. Solar Research Conference. Sydney. Austrália. 2018.